MINISTERUL SĂNĂTĂŢII AL REPUBLICII MOLDOVA
UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ŞI FARMACIE
NICOLAE TESTEMIŢANU

Vasile SÂRBU Elena JORA

ELECTROCHIMIA

Material didactic la chimia fizică

**CHIŞINĂU
2014**

MINISTERUL SĂNĂTĂȚII AL REPUBLICII MOLDOVA
UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE
NICOLAE TESTEMIȚANU

Catedra chimie generală

Vasile SÂRBU Elena JORA

ELECTROCHIMIA

Material didactic la chimia fizică

CHIȘINĂU
Centrul Editorial-Poligrafic *Medicina*
2014

CZU 544.6(075.8)
S 23

Lucrarea este aprobată de Consiliul metodic central al USMF *Nicolae Testemițanu*, proces-verbal nr. 1 din 24.10.2013

Autori:
Vasile Sârbu – conf. univ.
Elena Jora – lector superior

Recenzenți:
Vladimir Valica – dr. hab. în farmacie, prof. univ.
Constantin Cheptănaru – conf. univ.

Redactor: *Stela Russu*
Machetare computerizată: *Vera Florea*

DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII

Sârbu,Vasile.
Electrochimia: Material didactic la chimia fizică/ Vasile Sârbu, Elena Jora; Univ. de Stat de Medicină și Farmacie *Nicolae Testemițanu*. – Chișinău: CEP *Medicina*, 2014. – 151 p.
Bibliogr.: p. 149 (10 tit.). – 130 ex.
ISBN 978-9975-118-60-6.
544.6(075.8)
S 23

ISBN 978-9975-118-60-6

OBIECTUL ELECTROCHIMIEI

În capitolul de față vom aborda studiul electrochimiei și anume al relațiilor referitoare la transformarea energiei electrice în energie chimică și invers. Vom face cunoștință cu particularitățile soluțiilor de electroliți și explicația acestor particularități prin teoria disociației electrolitice, vom studia conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți și procesele chimice care devin posibile cu ajutorul energiei electrice: procesele de electroliză.

Transformarea energiei chimice în energie electrică va fi studiată în cea de-a doua secțiune a capitolului.

1. CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ. CONDUCTORII ELECTRONICI ȘI IONICI

Corpurile conduc curentul electric în mod diferit. În privința mecanismului de conducere a curentului se deosebesc două cazuri limită: în unele corpuri, electricitatea este condusă de către electronii, care se deplasează sub acțiunea unei diferențe de potențial (câmp electric), constituind conductorii electronici (conductori de ordinul întâi sau conductori metalici), iar în alte corpuri, electricitatea este transportată de ioni, formând conductori ionici (conductori de ordinul doi sau electroliți).

Din categoria conductorilor electronici fac parte îndeosebi metalele solide sau lichide în stare pură sau în aliaje, precum și alte substanțe cu luciu metalic (semiconductori, grafit, oxizi metalici, sulfuri, carburi etc.). În conductorii electronici, curentul nu produce transformări chimice. Conductibilitatea lor este, în general, mult mai mare decât cea a conductorilor ionici și odată cu creșterea temperaturii aceasta scade. La temperaturi extrem de scăzute (câteva grade Kelvin), conductibilitatea multor metale devine extrem de mare (supraconductibilitate), astfel încât rezistența lor specifică devine practic egală cu zero.

Din categoria conductorilor ionici fac parte, cu unele excepții, sărurile și bazele în stare solidă, topită și dizolvată, precum și soluțiile acizilor. În majoritatea cazurilor, la conducerea curentului iau parte ambii

ioni (conducere bipolară). În schimb, la numeroase săruri solide, sub acţiunea câmpului electric se deplasează numai unul dintre ioni (conducere unipolară). De exemplu, în sărurile solide de argint migrează practic numai cationul, în schimb în fluorura de bariu este mobil numai anionul.

Există şi substanţe de tranziţie dintre conductorii electronici şi ionici. În aceste substanţe, sub acţiunea câmpului electric, se deplasează concomitent atât electronii, cât şi ionii (conductori micşti). Printre conductorii micşti se numără câteva combinaţii metalice solide (de exemplu, modificaţia β a Ag_2S stabilă la temperaturi de peste 170°C), amalgamele metalelor alcaline şi alcalino-pământoase, precum şi soluţiile lor în amoniac lichid şi în amine lichide.

Dielectricii sau izolatorii sunt substanţe solide, lichide sau gazoase, care nu conduc curentul electric, fiind neutre din punct de vedere electric. Aceasta se datorează structurii dielectricului.

Semiconductori sunt conductorii electronici, în care electronii de conductibilitate sunt fixaţi relativ puternic şi deci pentru eliberarea lor este necesară o energie de activare mare, care poate fi comunicată prin agitaţia termică sau absorbţia luminii. De aceea, la temperaturi joase, majoritatea semiconductorilor sunt practic izolatori. Coeficientul de temperatură al conductivităţii semiconductorilor, la temperaturi joase, este pozitiv (spre deosebire de metale, al căror coeficient de temperatură al conductivităţii la temperaturi joase este negativ).

2. ELECTROLIZA ŞI PROCESELE DE ELECTROD

Spre deosebire de metale, care conduc curentul electric fără a suferi vreo schimbare esenţială, conducerea curentului electric de către electroliţi este însoţită de descompunerea chimică a acestora. La trecerea curentului prin suprafaţa de separaţie dintr-un conductor electronic şi unul ionic au loc procese chimice legate de transformarea atomilor sau moleculelor în ioni şi invers sau de modificarea sarcinii ionilor.

Fenomenul poartă numele de *electroliză*, adică electroliza reprezintă totalitatea proceselor chimice (oxidare şi reducere), ce decurg sub acţiunea curentului electric continuu pe electrozii care se află într-o soluţie sau în topitură de electrolit. Aparatul în care se realizează procesul de electroliză poartă denumirea de *electrolizor*, iar capetele conductorilor metalici ce pătrund în soluţia din aparat supusă electrolizei se

numesc *electrozi*, şi anume: *anod* – capătul conductorului legat de polul pozitiv şi *catod* – conductorul legat de polul negativ al generatorului (*fig. 1*).

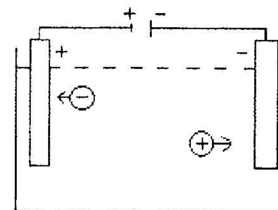


Fig. 1. **Electroliza.**

Întrucât în fenomenul electrolizei produsele descompunerii apar numai la electrozi, nu şi în interiorul soluţiei, se admite, pe baza teoriei disociaţiei, că sub influenţa câmpului electric, unii ioni rezultaţi din disocierea moleculelor migrează spre anod, iar alţii spre catod. Ionii care în timpul electrolizei migrează spre catod se numesc *cationi* şi poartă sarcini electrice pozitive, iar ionii care migrează spre anod se numesc *anioni* şi poartă sarcini negative.

La electroliza topiturii de sare sau bază cu anod inert, pe catod, cationii de metal întotdeauna se reduc, iar pe anodul inert, anionii restului acid (electroliza topiturii de săruri) sau anionii hidroxizi (electroliza topiturii de baze) se oxidează.

Exemple

1. *Electroliza topiturii de clorură de potasiu.*

În topitură, sarea disociază în ioni:



$$KCl = K^+ + Cl^-.$$

Pe catod are loc reducerea cationilor de potasiu, iar la anod, se oxidează ionii de clorură.

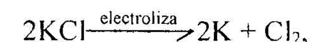


La catod (–): $2K^+ + 2e = 2K$.



La anod (+): $2Cl^- - 2e = Cl_2$.

Reacţia sumară:



$$2KCl \xrightarrow{\text{electroliza}} 2K + Cl_2,$$

Astfel, la electroliza topiturii de KCl, pe catod se va elimina potasiul metalic, iar la anod – clorul.

2. *Electroliza topiturii de sulfat de sodiu.*

În topitură, sarea disociază în ioni:

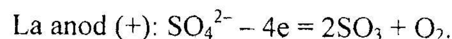


$$Na_2SO_4 = 2Na^+ + SO_4^{2-}.$$

La electrozi are loc reducerea ionilor de Na^+ şi oxidarea ionilor de SO_4^{2-}.

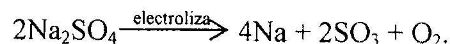


$$\text{La catod } (-)\text{: } 4Na^+ + 4e = 4Na.$$



$$\text{La anod } (+)\text{: } SO_4^{2-} - 4e = 2SO_3 + O_2.$$

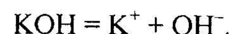
Reacţia sumară:



$$2Na_2SO_4 \xrightarrow{\text{electroliza}} 4Na + 2SO_3 + O_2.$$

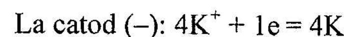
3. *Electroliza topiturii de hidroxid de potasiu.*

În topitură, hidroxidul de potasiu disociază în ioni:



$$KOH = K^+ + OH^-.$$

La electrozi are loc reducerea ionilor de K^+ şi oxidarea ionilor de OH^-.

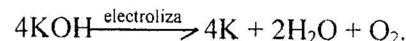


$$\text{La catod } (-)\text{: } 4K^+ + 1e = 4K$$



$$\text{La anod } (+)\text{: } 4OH^- - 4e = 2H_2O + O_2.$$

Reacţia sumară:

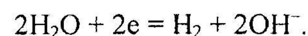


$$4KOH \xrightarrow{\text{electroliza}} 4K + 2H_2O + O_2.$$

În soluţiile apoase, în afară de ionii sării se găsesc, de asemenea, ionii de H^+ (H_3O^+) şi OH^-. Luând în consideraţie aceasta, cercetăm mai întâi procesele posibile la catod (–). Potenţialul de reducere a ionilor de hidrogen la catod depinde de concentraţia lor şi pentru soluţiile neutre (pH=7), la temperatura de 298 K, are mărimea:

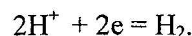
$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0{,}0591 \cdot pH = -0{,}0591 \cdot 7 = -0{,}41 \text{ V}.$$

Aceasta înseamnă, că la catod poate să se elimine hidrogen în urma reacţiei electrochimice:



$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-.$$

În soluţiile acide, hidrogenul se elimină în urma descărcării ionilor de H^+:



$$2H^+ + 2e = H_2.$$

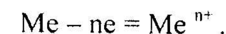
Eliminarea metalelor la catod în timpul electrolizei depinde de mărimea potenţialelor standard, adică de distribuirea în şirul potenţialelor standard de electrod.

Dacă potenţialul standard de electrod al cationului de metal e mult mai mare decât al H_2 (–0,41 V), atunci din soluţia neutră a unui asemenea electrolit la catod se va elimina metalul. Asemenea metale se află în seria potenţialelor standard de electrod aproape de hidrogen (începând aproximativ de la staniu (Sn) şi celelalte) (vezi *tabelul 5*).

Dacă potenţialul standard de electrod al cationilor de metal este mult mai mic decât –0,41 V, atunci ei nu se reduc la catod, dar pe el se elimină hidrogen. La asemenea metale se referă metalele de la începutul şirului potenţialelor standard de electrod (aproximativ până la titan). Dacă potenţialul standard de electrod e aproape de mărimea –0,41 V (acestea sunt metalele de la centrul şirului potenţialelor standard de electrod: Zn, Cr, Fe, Cd, Ni), atunci în funcţie de concentraţia soluţiei, temperatură şi densitatea curentului electric este posibilă atât reducerea metalului, cât şi eliminarea hidrogenului, deseori se observă reducerea simultană a metalului şi a hidrogenului.

Dacă soluţia apoasă conţine cationi de diferite metale, atunci la electroliză, eliminarea lor la catod are loc în ordinea creşterii mărimii negative sau descreşterii celei pozitive a potenţialului standard. Astfel, din amestecul de cationi Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} în măsura măririi potenţialului la catod, pentru început se reduc cationii de cupru ($\varphi^\circ_{Cu} = +0{,}34$ V), apoi cationii de cadmiu ($\varphi^\circ_{Cd} = -0{,}403$ V) şi ultimii se reduc cationii de zinc ($\varphi^\circ_{Zn} = -0{,}76$ V). Valoarea potenţialului de eliminare a metalului variază în funcţie de concentraţia ionilor în soluţie: mărirea concentraţiei înlesneşte (uşurează) descărcarea ionilor, iar micşorarea împiedică aceasta.

Procesul ce va avea loc la anod depinde nu numai de natura electrolitului, dar şi de materialul din care este confecţionat. Anozii pot fi inerţi şi activi (solubili). Primii se confecţionează din cărbune, grafit, platină. Activ se numeşte anodul materialul căruia în procesul electrolizei poate să se oxideze. În acest caz, la anod are loc oxidarea metalelor:



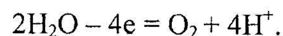
$$Me - ne = Me^{n+}.$$

Anozii activi pot fi din cupru, plumb, nichel, cobalt, staniu şi alte metale.

Dacă soluţia conţine anionii acizilor neoxigenaţi (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}), atunci la anodul inert va avea loc oxidarea lor (de exemplu: $2Cl^- - 2e = Cl_2$).

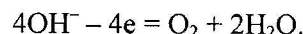
Însă dacă soluţia conţine anionii acizilor oxigenaţi (SO_4^{2-}, NO_3^-; CO_3^{2-}), atunci la anodul inert se oxidează nu aceşti ioni, ci moleculele de apă. În funcţie de pH-ul soluţiei, acest proces decurge diferit.

În mediul neutru şi acid:



$$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+.$$

În mediul bazic:



$$4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O.$$

La electroliză, reacţia chimică are loc pe contul energiei electrice din exteriorul sistemului, în comparaţie cu pilele galvanice, unde energia chimică a procesului spontan chimic se transformă în energie electrică, adică procesele electrolizei şi obţinerii energiei electrice în pilele galvanice sunt opuse.

3. LEGILE CANTITATIVE ALE ELECTROLIZEI

La trecerea curentului electric printr-un electrolit pe electrozi se neutralizează, respectiv se formează ioni. Cantitativ, procesul de electroliză se supune legilor electrolizei, stabilite de savantul englez M. Faraday în anul 1833.

Prima lege a lui Faraday: masa substanţei ce se elimină pe electrod în timpul electrolizei este direct proporţională cu cantitatea de electricitate trecută prin soluţia de electrolit, adică:

$$m(x) = K \cdot Q \qquad (1),$$

unde: $m(x)$ – masa substanţei ce se elimină pe electrod la trecerea prin soluţia de electrolit a Q coulombi de electricitate; K – echivalentul electrochimic.

Dacă Q = 1 C (1 coulomb), atunci m = K, adică echivalentul electrochimic se numeşte masa substanţei în kg, ce se elimină pe electrod la trecerea unui coulomb de electricitate prin soluţia de electrolit.

Se ştie că:

$$Q = I \cdot \tau \qquad (2),$$

unde: I – intensitatea curentului electric în amperi, A; τ – timpul trecerii curentului electric în secunde, s.

Înlocuind ecuaţia (2) în relaţia (1) obţinem:

$$m(x) = K \cdot I \cdot \tau \qquad (3).$$

Conform ***legii a doua a lui Faraday,*** masele substanţelor eliminate pe electrozi în timpul electrolizei de una şi aceeaşi cantitate de electricitate sunt proporţionale echivalentului chimic al lor:

$$\frac{m(x_1)}{M(f_{echiv}(x_1))} = \frac{m(x_2)}{M(f_{echiv}(x_2))} = \ldots = n(f_{echiv}(x)x) \qquad (4),$$

unde: $n(f_{echiv}(x)x)$ – cantitatea de substanţă a echivalentului, eliminată pe electrozi.

Deci, pentru separarea unui mol echivalent de orice substanţe este necesar un curent de F = 96487 C sau rotunjit, 96500 C (coulombi). Această cantitate de electricitate este una dintre principalele constante ale fizicii moderne şi se numeşte *numărul* sau *constanta lui Faraday.* Dacă această cantitate de electricitate este exprimată nu în coulomb (adică As), ci în Ah, se constituie 26,8 h. Prin urmare, pentru separarea unui mol echivalent de substanţă trebuie să lăsăm să treacă prin soluţie un curent cu intensitatea de 1 A timp de 26,8 ore; un curent cu intensitatea de 2 A – timp de 13,4 ore ş.a.m.d. Între masa molară a echivalentului $M(f_{echiv}(x))$, masa molară a substanţei $M(x)$ şi factorul echivalenţei $f_{echiv}(x)$ în compusul dat (x) există dependenţa:

$$M(f_{echiv}(x_1)) = f_{echiv}(x)M(x) = \frac{M(x)}{z} \qquad (5),$$

în care: z – numărul electronilor ce iau parte în reacţiile de oxidoreducere.

Dacă pentru transformarea $n(f_{echiv}(x))$ cantităţii de substanţă a echivalentului se consumă Q coulombi, atunci:

$$n(f_{echiv}(x)) = \frac{Q}{96500} \qquad (6).$$

Plasând în ecuaţia (4) mărimea $n(f_{echiv}(x))$ din ecuaţia (6) şi ţinând cont de ecuaţia (2), obţinem:

$$m(x) = \frac{M(f_{echiv}(x)) \cdot Q}{96500} = \frac{M(f_{echiv}(x)}{96500} \cdot I \cdot \tau \qquad (7).$$

Ecuaţia (7) uneşte prima şi a doua lege a lui Faraday. Egalând părţile din dreapta ale ecuaţiilor (1) şi (7) şi luând în consideraţie ecuaţia (5), obţinem:

$$K = \frac{f_{echiv}(x) \cdot M(x)}{96500} \qquad (8).$$

În practică, deseori, la electrozi se elimină cantităţi de substanţe mai mici decât reiese din legile lui Faraday. Abaterile aparente de la legea lui Faraday se explică prin faptul, că paralel cu reacţia electrodică de bază decurg şi reacţii secundare sau o parte din energia electrică se consumă la încălzirea soluţiei. Pentru aprecierea pierderilor electricităţii la reacţiile secundare se introduce noţiunea de *randamentul electrolizei*. Randamentul este raportul dintre cantitatea de substanţă obţinută în realitate ($m_{exp}(x)$) şi cantitatea calculată cu ajutorul legii lui Faraday ($m_{teor}(x)$):

$$\gamma = \frac{m_{exp}(x)}{m_{teor}(x)} \qquad (9).$$

Plasând mărimea ($m_{teor}(x)$) din ecuaţia (7) în relaţia (9), obţinem:

$$\gamma = \frac{m_{exp}(x) \cdot 96500}{I \cdot \tau \cdot f_{echiv}(x) \cdot M(x)} \qquad (10).$$

Asupra procesului de electroliză acţionează densitatea curentului electric adică intensitatea curentului electric care revine la o unitate de suprafaţă de lucru a electrodului. De obicei, densitatea curentului electric (i) se exprimă în A/cm^2 sau A/m^2:

$$i = \frac{I}{S} \qquad (11),$$

unde: S – suprafaţa electrodului.

Legile lui Faraday sunt importante atât din punct de vedere teoretic, cât şi din punct de vedere practic. Ele nu constituie numai una dintre bazele electrochimiei, ci a întregii concepţii actuale referitoare la structura materiei.

4. APLICAŢIILE PRACTICE ALE ELECTROLIZEI

Procesele de electroliză sunt aplicate pe larg şi multilateral în industrie.

În industria chimică, electroliza se aplică pentru obţinerea substanţelor întrebuinţate pe larg. De exemplu: hidrogenul (consumat în cantităţi mari la sinteza amoniacului) şi oxigenul se obţin la electroliza soluţiei de hidroxid de sodiu sau a acidului sulfuric, clorul şi hidroxidul de sodiu – din soluţia clorurii de sodiu, fluorul – din topitura KF HF. Prin electroliză se obţin şi multe substanţe organice.

Prin depunerea electrolitică şi rafinarea metalelor se obţin metale cu puritate înaltă. De exemplu, acest proces este folosit pentru rafinarea cuprului. În calitate de electrolit servesc $CuSO_4$ şi H_2SO_4. Foile de cupru brut servesc ca anod. Procesul se reduce la dizolvarea anodului şi la depunerea cuprului la catod; electrodul se regenerează şi se păstrează în soluţie.

Una dintre cele mai importante ramuri ale electrochimiei aplicate este galvanotehnica, la care se referă galvanostegia şi galvanoplastia, ce a fost descoperită de academicianul rus B. S. Iacobi (1838).

Galvanostegia reprezintă acoperirea pieselor cu un metal oarecare. Ulterior, acoperirile electrolitice cu metale au căpătat o răspândire foarte largă. Nichelarea, cromarea, cadmierea, argintarea, zincarea şi altele pe cale electrolitică sunt folosite în scopuri diverse. Cromarea se aplică pentru ridicarea stabilităţii metalelor feroase faţă de coroziune şi pentru mărirea durităţii stratului superficial, a rezistenţei la uzură. Nichelarea se aplică, de obicei, pentru schimbarea aspectului exterior al articolelor ş.a.m.d. Toate aceste procese se realizează prin metode în general analogice celei folosite la rafinarea cuprului.

Galvanoplastie se numesc procesele de obţinere a copiilor metalice de pe diferite obiecte. Ea se aplică la fabricarea schemelor de radio, imprimate pentru aparatele de radio miniaturale (depunerea desenelor metalice pe semiconductori şi pe dielectrici). Cu ajutorul galvanoplastiei se obţin clişee pentru tipar, matrice, discuri, se metalizează diferite obiecte.

Un domeniu aparte al aplicării electrolizei îl constituie analiza electrolitică a metalelor. Dacă într-o soluţie sunt prezenţi concomitent cationi de diferite metale, prin electroliză acestea pot fi separate consecutiv, în corespundere cu potenţialele lor de electrod, deoarece diferenţa de potenţial minimă, necesară pentru separarea diferitor metale, nu este aceeaşi. Aceasta dă posibilitate de a efectua prin electroliză determinarea cantitativă a conţinutului de diferite metale în soluţie.

5. PROBLEMELE INSTRUCTIVE ŞI ALGORITMII REZOLVĂRII LOR

Exemplul 1. *Curentul electric cu o intensitate de 3 A trece prin soluţia de sulfat de cupru în decurs de 43 minute. Care este masa cuprului ce se depune? Electrozii sunt insolubili.*

Rezolvare. La electroliza soluţiei apoase de sulfat de cupru, în cazul folosirii unui anod insolubil (de exemplu: electrozi confecţionaţi din grafit), pe electrozi decurg următoarele procese:

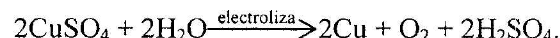


la catod (–): $2Cu^{2+} + 4e = 2Cu$;



la anod (+): $2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$;

procesul electrolizei soluţiei apoase de sulfat de cupru se exprimă prin următoarea ecuaţie sumară:



$$2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{electroliza} 2Cu + O_2 + 2H_2SO_4.$$

Folosind formula (5), calculăm masa molară a echivalentului cuprului:

$$M(f_{echiv}(Cu^{2+})Cu) = \frac{M(Cu^{2+})}{z} = \frac{63,55}{2} = 31,775\,g/mol.$$

După formula (7) calculăm care este masa cuprului, ce se elimină pe catod:

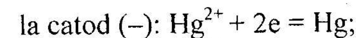
$$m\,(Cu) = \frac{M(f_{echiv}(Cu^{2+})Cu^{2+})}{96500} \cdot I \cdot \tau = \frac{31,775\,g/mol \cdot 3A \cdot (43 \cdot 60)\,s}{96500\,C/mol} = 2,542\,g,$$

deoarece $1C = 1A \cdot 1s$.

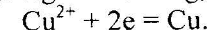
Concluzie. La trecerea prin soluţie a curentului electric cu o intensitate de 3A în decurs de 43 minute, pe catod se depune 2,542 g de cupru.

Exemplul 2. *În soluţie avem 0,15 mol de $HgCl_2$ şi 0,25 mol de $CuCl_2$. De determinat care substanţe se depun pe electrozii insolubili şi de calculat cantitatea de substanţă a echivalentului şi masa lor, dacă prin soluţie va trece curentul electric cu o intensitate de 5A în decurs de 2,5 ore.*

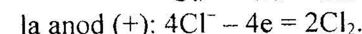
Rezolvare. La electroliza soluţiilor apoase de $HgCl_2$ şi $CuCl_2$ în cazul utilizării electrozilor insolubili, pe electrozi decurg unele procese.



la catod (–): $Hg^{2+} + 2e = Hg$;



$Cu^{2+} + 2e = Cu$.



la anod (+): $4Cl^- - 4e = 2Cl_2$.

Determinăm cantitatea de electricitate care trece prin soluţie conform ecuaţiei (2):

$$Q = I \cdot \tau = 5A \cdot (3600 \cdot 2,5)s = 45000\ C.$$

Calculăm cantitatea de substanţă a echivalentului fiecărui cation. Pentru mercur vom obţine:

$$n(f_{echiv}(Hg^{2+})Hg^{2+}) = n(\frac{1}{2}Hg^{2+}) = \frac{n(Hg^{2+})}{f_{echiv}(Hg^{2+})} = \frac{0,15}{1/2} = 0,15 \cdot 2 = 0,3\,mol.$$

Analogic, pentru cupru vom obţine:

$$n(\frac{1}{2}Cu^{2+}) = 0,25 \cdot 2 = 0,5\,mol.$$

Ordinea eliminării substanţelor se determină după valoarea potenţialelor standard de electrod ($\varphi^\circ_{Hg^{2+}/Hg}$ = 0,850 V; φ°_{Cu} = 0,337 V) (*vezi tabelul 5*), prin urmare, mai întâi se va elimina complet mercurul, apoi cuprul. Pentru eliminarea a 0,3 mol de mercur va fi nevoie de 96500 C/mol · 0,3 mol = 28950 C, restul 45000 C – 28950 C = 16050 C vor fi folosiţi pentru eliminarea cuprului. Această cantitate de electricitate poate să elimine $\frac{116050\ C}{96500\ C/mol} = 0,166\ mol$ de cupru. Astfel, curentul electric ce trece va elimina complet 0,3 mol de mercur şi 0,166 mol de cupru; în total – 0,466 mol. Prin urmare, acelaşi număr de moli de clor se vor elimina la anod, în soluţie va rămâne 0,500 – 0,166 = 0,344 mol (Cu^{2+}) şi acelaşi număr de moli: de ioni de clor (Cl^-).

Conform ecuaţiei (4), la electrozi se elimină următoarele mase de substanţe:

$$m(Hg) = n(\frac{1}{2}Hg) \cdot M(\frac{1}{2}Hg) = 0.3\,mol \cdot \frac{1}{2} \cdot 200.59\,g/mol = 30.089\,g;$$

$$m(Cu) = n(\frac{1}{2}Cu) \cdot M(\frac{1}{2}Cu) = 0.166 \cdot \frac{1}{2} \cdot 63.546\,g/mol = 5.274\,g;$$

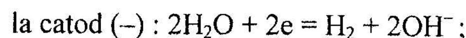
$$m(Cl) = n(Cl) \cdot M(Cl) = (0,3 \cdot 0,166)\,mol \cdot 35,453\,g/mol = 16,521\,g \text{ sau } m(Cl_2) = 8,26\,g.$$

Concluzie. Pe catod, la trecerea curentului cu intensitatea 5 A în decurs de 2,5 ore printr-o soluţie care conţine 0,15 mol de $HgCl_2$ şi 0,25 mol

de $CuCl_2$ s-au depus 30,089 g de mercur şi 5,274 g de cupru, iar pe anod, se degajă – 8,26 g de clor molecular.

Exemplul 3. *La electroliza soluţiei apoase de NaCl s-a obţinut 350 ml soluţie, care conţine 16,50g NaOH. Tot în acelaşi interval de timp, în coulombmetru s-au depus 18,4 g de cupru din soluţia de sulfat de cupru. Calculaţi randamentul electrolizei.*

Rezolvare. La electroliza soluţiei apoase de NaCl, pe electrozi decurg următoarele procese:

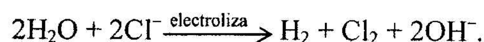


$$\text{la catod } (-): 2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-;$$



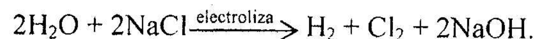
$$\text{la anod } (+): 2Cl^- - 2e = Cl_2.$$

Reacţia sumară a procesului de electroliză a soluţiei apoase de NaCl în formă ionică va fi:



$$2H_2O + 2Cl^- \xrightarrow{\text{electroliza}} H_2 + Cl_2 + 2OH^-.$$

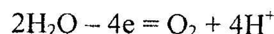
În formă moleculară:



$$2H_2O + 2NaCl \xrightarrow{\text{electroliza}} H_2 + Cl_2 + 2NaOH.$$

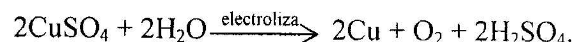
În urma electrolizei soluţiei apoase de NaCl, la catod se elimină hidrogenul, la anod – clorul, iar în soluţie se obţine NaOH.

În soluţii foarte diluate, la anod, concomitent cu clorul poate să se elimine şi oxigenul, în urma oxidării moleculelor de apă:



$$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$$

În coulombmetru se petrec procesele care se exprimă prin următoarea ecuaţie sumară (*vezi exemplul 1*):



$$2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{electroliza}} 2Cu + O_2 + 2H_2SO_4.$$

Folosind formula (5), calculăm masa molară a echivalentului de cupru:

$$M(f_{echiv}(Cu)Cu) = \frac{M(Cu)}{z} = \frac{63{,}546 g/mol}{2} = 31{,}773 g/mol.$$

şi masa molară a echivalentului hidroxidului de sodiu:

$$M(f_{echiv}(NaOH)) = f_{echiv}(NaOH) \cdot M(NaOH) = 1 \cdot 40{,}01 = 40{,}01 \text{ g/mol},$$

iar conform ecuaţiei (4)

$$\frac{m(NaOH)}{M(f_{echiv}(NaOH))} = \frac{m(Cu)}{M(f_{echiv}(Cu))}.$$

De aici, se calculează masa teoretică a hidroxidului de sodiu:

$$m(NaOH) = M(f_{echiv}(NaOH)Na \cdot \frac{m(Cu)}{M(f_{echiv}(Cu)Cu)} =$$

$$= 40{,}01 \text{ g/mol} \cdot \frac{18{,}4 \text{ g}}{31{,}773 \text{ g/mol}} = 23{,}17 \text{ g}$$

Conform datelor problemei, masa experimentală a hidroxidului de sodiu, este de 16,50 g.

Conform formulei (9), calculăm randamentul electrolizei:

$$\gamma = \frac{m_{exper}(NaOH)}{m_{teor}(NaOH)} = \frac{16{,}5 g}{23{,}17 g} = 0{,}712 \text{ sau } 71{,}2\%.$$

Exemplul 4. *De calculat densitatea curentului la electrodul cilindric reticular cu înălţimea de 7 cm şi diametrul de 4 cm, dacă intensitatea curentului electric este de 8 A.*

Rezolvare. Perimetrul bazei electrodului reticular va fi $2\pi r = \pi d$, iar suprafaţa – $2\pi rh = \pi dh$, deoarece la electroliză, depunerile vor fi pe partea externă şi internă, atunci suprafaţa totală va fi:

$$S = 2\pi \cdot d \cdot h = 2 \cdot 3{,}14 \cdot 4 \text{ cm} \cdot 7 \text{ cm} = 175{,}84 \text{ cm}^2.$$

Folosind formula (11), calculăm densitatea curentului la catod:

$$i = \frac{I}{S} = \frac{0{,}8A}{175{,}84 \text{ cm}^2} = 0{,}00455 A/cm^2 = 45{,}5 A/m^2.$$

Exemplul 5. *Determinaţi partea de masă a cuprului şi plumbului în aliaj (%), dacă la trecerea curentului electric cu intensitatea de 0,4 A în decurs de 1 oră şi 20 minute se elimină din aliajul cu masa 4,347 g la catod cupru, iar la anod plumbul sub formă de PbO_2.*

Rezolvare. Calculăm cantitatea de electricitate care a trecut:

$$Q = I \cdot \tau = 0{,}4A \cdot (80 \cdot 60)s = 1920 \text{ C}.$$

Folosind formula (5), calculăm masa molară a echivalentului cuprului şi oxidului de plumb (IV):

$$M(f_{echiv}(Cu)Cu) = \frac{M(Cu)}{z} = \frac{63{,}546\ g/mol}{2} = 31{,}773\ g/mol;$$

$$M(f_{echiv}(PbO_2)PbO_2) = \frac{M(PbO_2)}{z} = \frac{239{,}2\ g/mol}{2} = 119{,}6\ g/mol.$$

Conform ecuaţie (7), determinăm masa cuprului şi oxidului de plumb (IV) ce s-au eliminat:

$$m(Cu) = \frac{M(f_{echiv}(Cu)Cu)\cdot Q}{96500} = \frac{31{,}773\ g/mol\cdot 1920C}{96500\ C/mol} = 0{,}6322\ g;$$

$$m(PbO_2) = \frac{M(f_{echiv}(PbO_2)PbO_2)\cdot Q}{96500} = \frac{119{,}6\ g/mol\cdot 1920C}{96500\ C/mol} = 2{,}3796\ g.$$

Apoi, calculăm partea de masă a cuprului:

$$\omega(Cu) = \frac{0{,}6322\ g}{4{,}347\ g} = 0{,}1454 \quad sau \quad 14{,}54\%.$$

Din proporţia:

în 239,2 g PbO_2 se conţine 207,2 g Pb,

iar în 2,3796 g PbO_2 se conţine X g Pb, aflăm:

$$x = \frac{2{,}3786\ g\cdot 207{,}2\ g}{239\cdot 2\ g} = 2{,}0604\ g.$$

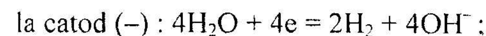
Atunci,

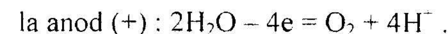
$$\omega(Pb) = \frac{2{,}0604\ g}{4{,}347\ g} = 0{,}474 \quad sau \quad 47{,}4\%.$$

Concluzie. În aliaj, partea de masă a cuprului constituie 14,54 %, iar partea de masă a Pb – 47,40%.

Exemplul 6. *La trecerea curentului electric prin coulombmetru, în care se află acid sulfuric diluat, se elimină 60 cm^3 de gaz detonant, măsurat la temperatura de 293 K şi 98442 Pa. Calculaţi intensitatea curentului electric.*

Rezolvare. La electroliza soluţiei apoase de acid sulfuric, în cazul folosirii electrozilor insolubili la electrozi au loc următoarele procese:


la catod (–) : $4H_2O + 4e = 2H_2 + 4OH^-$;


la anod (+) : $2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$.

După cum se vede din schema electrolizei, la catod se elimină hidrogen, iar la anod – oxigen.

Gazul eliminat este un amestec de două volume de H_2 şi un volum de O_2. Reieşind din aceasta, calculăm volumul hidrogenului eliminat:

$$V = \frac{60}{3}\cdot 2 = 40\ cm^3 = 4{,}0\cdot 10^{-5}\ m^3.$$

Folosind ecuaţia lui Clayperon-Mendeleev: $PV = \frac{m(H_2)}{M(H_2)}\cdot RT$, calculăm masa hidrogenului eliminat:

$$m(H_2) = M(H_2)\frac{PV}{RT} = \frac{2{,}016\ g/mol\cdot 98442\ N/m^2\cdot 4{,}0\cdot 10^{-5}\ m^3}{8{,}314\ g/mol\cdot K\cdot 293\ K} = 32{,}59\cdot 10^{-4}\ g.$$

Intensitatea curentului se determină din formula (7):

$$I = \frac{m(H_2)\cdot 96500}{M(f_{echiv}(H_2)H_2)\cdot \tau} = \frac{32{,}59\cdot 10^{-4}\ g\cdot 96500\ C/mol}{1{,}008\ g/mol\cdot (80\cdot 60)\ s} = 0{,}65\ A.$$

6. PROBLEME PENTRU REZOLVARE DE SINE STĂTĂTOR

1. Calculaţi masa anodului de nichel, după trecerea curentului electric cu intensitatea 2,5 A timp de 30 minute printr-o soluţie a unei sări de nichel, dacă până la electroliză masa anodului era 40 g.

Răspuns: $m_{(anodului)} = 38{,}63$ g.

2. Curentul electric cu intensitatea de 0,5 A trece timp de o oră printr-o soluţie de sulfat de cupru (electrozii insolubili). Presupunând randamentul electrolizei de 90%, determinaţi masa cuprului eliminat (în grame) şi cantitatea acidului primit în intervalul indicat de timp.

Răspuns: m(Cu) = 0,54 g, $n(H_2SO_4) = 8{,}4\cdot 10^{-3}$ mol.

3. Prin soluţii apoase de $AgNO_3$, $CuSO_4$, $HclO_4$ trece consecvent curentul electric. Cât cupru şi hidrogen s-a eliminat, dacă argint s-a eliminat 0,108 g ?

Răspuns: m(Cu) = 0,032 g, $V(H_2)$ = 11,2 ml.

4. De ce prin electroliza soluţiei apoase de sulfat de potasiu (K_2SO_4) nu se poate obţine potasiu metalic? Ce se obţine în acest caz?

5. Prin soluţia clorurii de magneziu timp de două ore trece curent electric cu intensitatea 3,2 A. Ce reacţii vor decurge la electrozi? Ce produse se vor obţine şi care va fi cantitatea lor eliminată la electrozi?

Răspuns: $m(H_2)$ = 0,2405 g, $m(Cl_2)$ = 8,465 g.

6. La electroliza soluţiei de $Cr(NO_3)_2$, timp de 10 minute, la catod s-au eliminat 0,25 g de crom. Calculaţi intensitatea curentului electric.

Răspuns: I = 2,41 A.

7. Cât timp trebuie să dureze electroliza soluţiei diluate de acid sulfuric la o intensitate a curentului de 10 A, pentru a primi 2,24 l de hidrogen în condiţii normale?

Răspuns: τ = 32,2 min.

8. Calculaţi intensitatea curentului electric sub acţiunea căruia timp de 30 minute din soluţia de acid sulfuric se elimină 380 cm^3 de gaz detonant ($V(H_2) : V(O_2) = 2:1$), măsurat la temperatura de 295 K şi 99975 Pa.

Răspuns: I = 1,108 A.

9. Curentului electric trece timp de 6 minute printr-o soluţie de sulfat de sodiu, eliminând 120 cm^3 de hidrogen, măsurat la temperatura de 290 K şi cu presiunea de 98910 Pa. Calculaţi intensitatea curentului.

Răspuns: I = 2,64 A.

10. De cât timp e nevoie la trecerea printr-o soluţie $AgNO_3$ a curentului cu intensitatea de 3 A pentru a acoperi un obiect cu suprafaţa de

80 cm^2 cu un strat de argint, grosimea fiind $5 \cdot 10^{-5}$ cm (densitatea argintului este 10,5 g/cm^3).

Răspuns: τ = 125 s.

11. Ce volum de hidrogen şi oxigen se va elimina în condiţii normale la electroliza soluţiei de K_2SO_4, curentul electric având intensitatea 2,4 A, timp de 5 minute şi 45 secunde?

Răspuns: $V(H_2)$ = 96,1 cm^3, $V(O_2)$ = 48,05 cm^3.

12. Ce procese de oxidoreducere decurg la catod şi anod la electroliza soluţiei de sulfat de nichel ($NiSO_4$), dacă ambii electrozi sunt confecţionaţi din nichel? Cum se va schimba masa anodului după trecerea curentului cu intensitate 2,5 A timp de o oră.

Răspuns: masa anodului se va micşora cu 2,7 g.

13. Calculaţi intensitatea curentului electric ce trece prin topitura de hidroxid de sodiu timp de 3 ore şi 30 minute, pentru ca la randamentul electrolizei de 40% să se obţină 22 g de sodiu metalic?

Răspuns: I = 18,29 A.

14. Calculaţi densitatea curentului la catod şi timpul necesar pentru acoperirea unei plăci de oţel cu dimensiunile 10 cm x 20 cm, numai pe o parte, cu un strat de crom cu grosimea de 0,025 mm în procesul electrolizei, dacă intensitatea curentului este 0,18 A. Densitatea cromului este 6,92 g/cm^3.

Răspuns: I = 9 A/m^2, τ = 29 ore 43 min şi 20 s.

7. CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A ELECTROLIŢILOR CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ SPECIFICĂ (CONDUCTIVITATEA)

Toate substanţele chimice solubile în apă pot fi clasificate în două grupe: electroliţi şi neelectroliţi. Această clasificare se explică prin capacitatea soluţiilor şi topiturilor unor substanţe de a conduce curentul electric (electroliţi). În continuare vom studia numai întrebările conductibilităţii electrice a soluţiilor de electroliţi.

În lipsa câmpului electric din exterior în soluţiile de electroliţi, ionii se găsesc în permanentă mişcare browniană haotică. La aplicarea câmpului electric, ei se află într-o mişcare ordonată, astfel transportarea electricităţii prin soluţiile de electroliţi se realizează exclusiv prin intermediul ionilor. În consecinţă, soluţiile de electroliţi posedă o conductibilitate electrică ionică şi de aceea se numesc *conductori de ordinul doi,* în comparaţie cu conductorii de ordinul întâi (metalici), conductibilitatea electrică a cărora e determinată de transferul electronilor (conductibilitate electronică). Drept conductori tipici de ordinul doi sunt soluţiile de săruri, acizi şi baze în apă şi în alţi solvenţi polari, de asemenea topiturile unor săruri şi unele săruri în stare solidă.

Proprietatea substanţelor de a conduce curentul electric poate fi exprimată cantitativ prin mărimea numită *conductibilitate electrică (L)* sau inversul ei, *rezistenţa electrică (R)*, adică:

$$L = \frac{1}{R} \qquad (12).$$

Unitatea de măsură a rezistenţei electrice este ohmul (Ω), a conductibilităţii electrice – mărimea inversă a ohmului (Ω^{-1} sau mho). Ohmul se defineşte ca rezistenţă a unui conductor, care permite trecerea unui curent de 1 A sub o diferenţă de potenţial de 1V. Drept unitate de măsură a conductibilităţii electrice în Sistemul Internaţional (SI) este simensul (S). Simensul este egal cu conductibilitatea electrică a conductorului, rezistenţa căruia este de 1 Ω, adică 1S=1 Ω^{-1}.

Rezistenţa conductorului depinde de materialul din care acesta este confecţionat (natura lui), lungimea şi suprafaţa secţiunii transversale:

$$R = \rho\frac{l}{s} \qquad (13),$$

unde: ρ – rezistenţa specifică (rezistivitatea (Ω/m)); l – lungimea conductorului, m; s – suprafaţa secţiunii transversale, m^2.

Rezistenţă specifică se numeşte rezistenţa conductorului cu lungimea de 1 m şi suprafaţa secţiunii transversale de 1 m^2. Rezistivitatea este caracteristica cantitativă a mediului de transmisie. Referitor la soluţiile electroliţilor, rezistivitatea reprezintă rezistenţa unei coloane de soluţie cu înălţimea 1 m şi suprafaţa secţiunii transversale 1 m^2, adică rezistenţa unui m^3 de soluţie *(fig.2)*. Mărimea inversă rezistenţei specifice se numeşte *conductibilitate electrică specifică* (conductivitate) χ (kappa).

Astfel:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho}\frac{s}{l} = \chi\frac{s}{l},$$

unde: $\chi = 1/\rho$ – conductibilitatea electrică specifică, S/m.

Conductibilitatea electrică specifică a conductorilor de ordinul doi se numeşte conductibilitatea electrică a 1 m^3 de soluţie de electrolit, care se află între electrozii de platină cu suprafaţa de 1 m^2, aşezaţi la o distanţă de 1 m unul faţă de altul *(fig. 2)*.

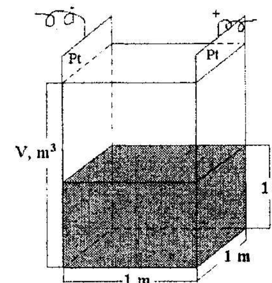


Fig. 2. **Conductibilitatea specifică şi echivalentă.**

Conductibilitatea electrică specifică a soluţiilor de electroliţi depinde de natura electrolitului şi solventului, de concentraţia ionilor, viteza lor (care de asemenea, depinde de sarcina şi raza ionilor hidrataţi), de vâscozitatea şi constanta dielectrică a solventului şi de temperatură.

Teoretic, până în prezent nu au fost descoperite nici cele mai simple legităţi ale dependenţei conductivităţii de concentraţia electrolitului (sau diluţie). De obicei, dependenţa conductivităţii de concentraţia electrolitului se exprimă prin curba, care trece prin maximum. În figura 3 este arătată variaţia conductibilităţii câtorva substanţe în soluţii în funcţie de concentraţie.

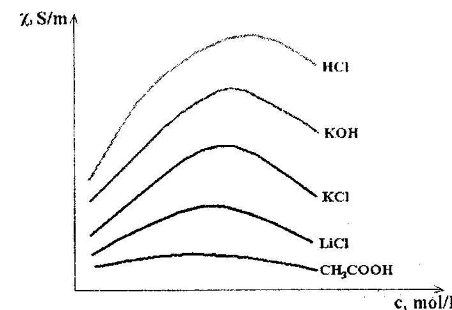


Fig. 3. **Dependenţa conductibilităţii electrice specifice de concentraţie.**

Comportarea aceasta se poate explica în felul următor.

Întrucât electricitatea în soluţii este transmisă de ioni, conductivitatea soluţiei va fi cu atât mai mare, cu cât este mai mare concentraţia ionilor. În concentraţii mici, conductivitatea ionilor este mică (deoarece soluţia conţine un număr mic de ioni în $1\ m^3$, chiar dacă disociaţia este înaintată). Odată cu creşterea concentraţiei se măreşte şi conductivitatea, deoarece creşte numărul ionilor în $1\ m^3$. În soluţii mai concentrate, numărul ionilor scade în urma micşorării gradului de disociere (în cazul electroliţilor slabi bine solubili), iar la electroliţii tari, creşte influenţa atracţiei reciproce a ionilor. Aceste influenţe pot deveni mai puternice decât influenţa majorării concentraţiei totale a electrolitului în soluţie. În acest caz, odată cu creşterea concentraţiei electrolitului, conductivitatea soluţiei se va micşora. Solvenţii conduc şi ei într-o măsură oarecare curentul. Datorită acestui fapt, conductivitatea soluţiilor de electroliţi determinată experimental se compune riguros din două părţi: din conductivitatea determinată de ionii electrolitului dizolvat şi din conductivitatea ionilor solventului. Astfel, pentru corecţie, pentru determinarea conductivităţii electrolitului (χ_{el}), din conductivitatea totală măsurată ($\chi_{soluţie}$) trebuie de scăzut conductivitatea solventului pur ($\chi_{solvent}$):

$$\chi_{el} = \chi_{soluţie} - \chi_{solvent}.$$

8.CONDUCTIBILITATEA ECHIVALENTĂ ŞI MOLARĂ. LEGEA MIGRĂRII INDEPENDENTE (LEGEA LUI KOHLRAUSCH)

Utilizarea conductibilităţii electrice specifice a soluţiilor de electroliţi în calitate de caracteristică cantitativă este imposibilă, deoarece soluţiile pot avea concentraţii diferite.

Din punct de vedere electrochimic, este mai util ca conductibilitatea să se raporteze la o cantitate de soluţie, care conţine întotdeauna aceeaşi cantitate de electrolit (adică la o cantitate de soluţie proporţională cu diluţia). Conductibilitatea astfel definită este o constantă independentă de diluţie, dacă starea moleculară a electrolitului în soluţie nu se schimbă; astfel, din variaţia conductibilităţii se pot face concluzii referitoare la schimbarea proprietăţilor moleculare.

Mai eficient în acest caz este aşa-numita conductibilitate electrică echivalentă, introdusă pentru prima dată de E. H. Lenţ.

Conductibilitatea electrică echivalentă se numeşte conductibilitatea electrică a unui volum de soluţie, care conţine un mol echivalent de

substanţă şi se află între doi electrozi de Pt ce au lăţimea de 1 m şi se găsesc la o distanţă de un metru unul de altul (*fig. 2*). Volumul soluţiei (V, m^3) în care se conţine un mol echivalent de substanţă se numeşte *diluţie*. Diluţia este invers proporţională concentraţiei molare a echivalentului:

$$V = \frac{1}{1000 \cdot c(f_{echiv}(X))} \qquad (16),$$

unde: $c(f_{echiv}(X))$ – concentraţia molară a echivalentului substanţei X, mol/l.

E clar că conductibilitatea electrică echivalentă este de V ori mai mare ca cea specifică.

$$\lambda_C = \chi \cdot V = \frac{\chi}{1000 \cdot c(f_{echiv}(X))} \qquad (17),$$

unde: 1000 – coeficientul de trecere de la concentraţia molară a echivalentului mol/l la mol/m^3. Din ecuaţia (17) reiese că unitatea de măsură a λ_c este $S \cdot m^2/mol$.

Deosebim, de asemenea, *conductibilitatea electrică molară* (λ'_c) a soluţiilor de electroliţi, prin care se subînţelege conductibilitatea electrică a unui volum de soluţie, care conţine 1 mol de electrolit şi se află între electrozi ce au lăţimea de 1m şi se află la distanţa de 1 m unul faţă de altul. Trebuie de subliniat dreptul că unităţile de măsură a conductibilităţii electrice echivalente şi molare coincid. Conductibilitatea electrică molară λ'_c este legată cu conductibilitatea electrică echivalentă prin corelaţia:

$$\lambda'_c = f_{echiv}(x) \cdot \lambda'_c \qquad (18),$$

unde: $f_{echiv}(X)$ – factorul de echivalenţă a substanţei X.

Folosirea conductibilităţii electrice echivalente este, de obicei, mai avantajoasă decât folosirea conductibilităţii electrice molare, deoarece permite compararea directă a conductibilităţilor electroliţilor care conţin ioni cu valenţe diferite. Într-o soluţie care conţine ioni bivalenţi, conductibilitatea electrică molară este de două ori mai mare decât în soluţia unui ion monovalent, care se mişcă cu aceeaşi viteză, dar conductibilitatea electrică echivalentă în cele două soluţii este identică.

Conductibilitatea electrică echivalentă (spre deosebire de cea specifică), la diluţia soluţiei de electrolit, poate numai să se mărească (*fig. 4*) şi la diluţii mari tinde către o valoare limită, caracteristică fiecărui electrolit.

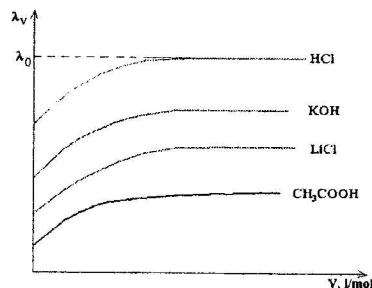


Fig. 4. **Variaţia conductibilităţii electrice echivalente a soluţiilor de electroliţi cu diluţia.**

În cazul electroliţilor slabi, acest fenomen se explică prin mărirea gradului de ionizare (forţa interacţiunii dintre ioni nu se ia în consideraţie), iar în cazul electroliţilor tari – prin micşorarea forţei de interacţiune dintre ioni. Este evident că în soluţiile de electroliţi diluate până la infinit, conductibilitatea electrică echivalentă tinde spre mărime limită şi nu depinde de diluarea de mai departe, deoarece în soluţiile de electroliţi slabi are loc ionizarea completă (gradul de ionizare $\alpha=1$), iar în cazul soluţiilor de electroliţi tari, interacţiunea dintre ioni practic lipseşte.

Conductibilitatea electrică echivalentă a soluţiilor diluate până la infinit se numeşte *conductibilitate electrică echivalentă limită*. Simbolul acestei mărimi este λ_0 sau λ_∞.

Deci, în cazul unui electrolit binar tare, compus din doi ioni, λ_0 trebuie să fie suma conductibilităţii echivalente, care revine cationilor λ^o_+ şi a conductibilităţii echivalente limită, care revine anionilor λ^o_- :

$$\lambda_0 = \lambda^o_+ + \lambda^o_- \qquad (19),$$

unde: λ^o_+ şi λ^o_- poartă numele conductibilităţii echivalente ionice limite sau mobilităţii limite (relative) a ionilor, iar relaţia (19) este cunoscută sub denumirea de *legea migrării independente a ionilor*, dată de Kohlrausch în 1873.

Dependenţa de concentraţie a conductibilităţii electrice echivalente în soluţiile de electroliţi puternici în limitele concentraţiilor mici, care

nu depăşesc ~0,05 mol/l, se exprimă prin ecuaţia Kohlrausch-Onzagher, care se numeşte *legea rădăcinii pătrate*:

$$\lambda_c = \lambda_0 - A\sqrt{c} \qquad (20),$$

în care: λ_c este conductibilitatea electrică echivalentă a unei soluţii cu concentraţia c, iar *A* – o constantă pentru soluţia dată, care depinde de natura solventului, temperatură, sarcina ionilor electrolitului.

Reprezentând grafic λ_c în funcţie de $\sqrt{c}$, în soluţii foarte diluate se obţine o dreaptă şi extrapolând această dreaptă, obţinem pe axa ordonatelor valoarea corespunzătoare λ_0 (*fig. 5* în cazul KCl).

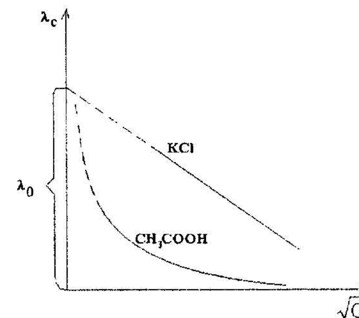


Fig. 5. **Dependenţa conductibilităţii electrice echivalente de $\sqrt{c}$ pentru un electrolit tare (KCl) şi unul slab (CH_3COOH).**

Pentru electroliţii slabi, de exemplu CH_3COOH (*fig. 5*), λ_c variază foarte mult cu diluţia, la concentraţii de 1/10 000 (la care se mai pot obţine date relativ precise pentru λ) fiind încă foarte departe de λ_0. Pentru aceste substanţe, λ_0 nu poate fi determinat prin măsurarea conductibilităţii soluţiei, ci calculată cu ajutorul relaţiei ce exprimă legea migrării independente a ionilor dată de Kohlrausch.

9. VITEZA DE MIGRARE ŞI MOBILITATEA IONILOR

La trecerea curentului electric printr-un electrolit, ionii din soluţie se deplasează spre electrodul de semn opus. Această deplasare a ionilor se numeşte migrare a ionilor. Viteza de migrare a ionilor depinde de natura ionului şi a solventului, de temperatură, precum şi de gradientul de potenţial (deci de intensitatea câmpului, adică de diferenţa de potenţial raportată la unitatea de lungime).

Pentru a putea compara vitezele ionilor diferiţi trebuie să ne referim totdeauna la condiţii identice, ceea ce a determinat introducerea noţiunii de viteză de migrare absolută a ionului. Prin *viteza de migrare absolută* a cationului U_+ sau a anionului U_- se subînţelege viteza de migrare a lor (m/s) în câmpul electric cu gradientul de potenţial 1 V/m. Valoarea vitezei de migrare absolută a ionilor, când toate celelalte sunt identice (temperatura, viscozitatea mediului, gradientul de potenţial), depinde de concentraţia soluţiei de electrolit şi atinge o mărime maximă numită *viteza absolută de migrare limită a ionului,* în soluţiile diluate până la infinit, adică:

$$c(f_{echiv}(x)) \rightarrow 0 \text{ şi } U_+ \rightarrow U_+^0,\ U_- \rightarrow U_-^0.$$

În *tabelul 1* este indicată viteza absolută de migrare limită a unor ioni la temperatura de 298 K.

Tabelul 1

Vitezele absolute U^0 (m^2/V·s) ale unor ioni la temperatura de 298 K

Cationul	U_+^0	Anionul	U_-^0
H^+	6,2	OH^-	20,50
K^+	7,62	Br^-	8,12
NH_4^+	7,60	I^-	7,96
Ag^+	6,42	Cl^-	7,91
Na^+	5,82	ClO_4^-	7,05
Li^+	3,88	SO_4^{2-}	8,27
Ba^{2+}	6,59	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	11,40
Ca^+	6,16	–	–
Mg^{2+}	5,60	–	–

După cum rezultă din datele experimentale *(tabelul 1),* viteza absolută de migrare este cu atât mai mare, cu cât sarcina este mai mare şi cu cât raza ionului hidratat este mai mică. Ionul de Li^+ este cel mai puternic ion hidratat şi are cea mai mică viteză absolută de migrare.

Arrhenius a stabilit că conductibilitatea electrică echivalentă a soluţiilor de electroliţi slabi depinde de viteza de migrare absolută a cationului şi anionului şi se exprimă prin ecuaţia:

$$\lambda_c = \alpha \cdot A \cdot (U_+ + U_-) = \alpha(A \cdot U_+ + A \cdot U_-) = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \qquad (21),$$

unde: α – gradul de disociere a electrolitului slab, F – constanta lui Faraday, λ_+ şi λ_- – mobilităţile cationilor şi a anionilor respectivi.

La diluţie infinită, $\alpha = 1$ şi relaţia (21) se scrie astfel:

$$\lambda_0 = F \cdot U_+^0 + F\, U_-^0 \qquad (22).$$

Comparând ecuaţia (19) şi (22) obţinem:

$$\lambda_+^0 = F \cdot U_+^0 \quad \text{şi} \quad \lambda_-^0 = F\, U_-^0 \qquad (23).$$

Mobilitatea limită a ionului este produsul vitezei de migrare absolută limită la constanta lui Faraday.

Mobilitatea limită a ionului depinde de temperatura *(tabelul 2)* şi de natura solventului.

Tabelul 2

Mobilitatea limită a unor ioni în soluţiile apoase ale electroliţilor (λ_0, S · m^2/mol)

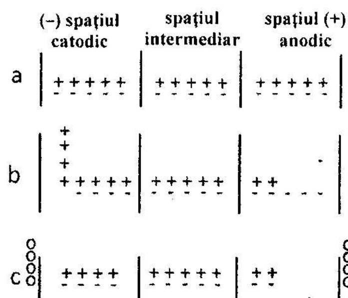
$\lambda_0 \cdot 10^4$, S · m^2/mol					
Cationii	**291 K**	**298 K**	**Anionii**	**291 K**	**298 K**
$H_3O^+(H^+)$	315	349,8	OH^-	171	198,3
Ag^+	53,5	61,9	F^-	47,3	55,4
Li^+	32,8	38,6	Cl^-	66	76,35
Na^+	42,8	50,1	Br^-	68	78,1
K^+	63,9	73,5	I^-	66,5	76,8
Rb^+	66,5	77,8	IO^{-3}	33,9	41
Cs^+	67	77,2	NO_3^-	62,3	71,5
NH_4^+	63,9	73,5	MnO_4^-	53	61,3
1/2 Cu^{2+}	45,3	56,6	ClO_4^-	58,8	67,3
1/2 Mg^{2+}	44,9	53	CN^-	–	78
1/2 Ca^{2+}	50,7	59,5	HS^-	57	65
1/2 Ba^{2+}	54,6	63,6	HSO_3^-	–	50
1/2 Zn^{2+}	45	54	HSO_4^-	–	52
1/2 Pb^{2+}	60,5	70	$HCOO^-$	47	54,6
1/2 Mn^{2+}	44,5	53,5	CH_3COO^-	34	40,9
1/2 Fe^{2+}	44,5	53,5	$C_2H_5COO^-$	–	35,8
1/2 Ca^{2+}	45	54	$C_3H_7COO^-$	–	32,6
1/2 Hg^{2+}	–	63,6	$C_6H_5COO^-$	–	32,3
1/2 Cd^{2+}	45,1	54	1/2 SO_4^{2-}	68,4	83
1/3 Fe^{3+}	61	68	1/2 SO_3^{2-}	–	72
1/3 Al^{3+}	40	63	1/2 S^{2-}	53,5	–
1/3 Cr^{3+}	45	67	1/2 CO_3^{2-}	60,5	69,3
1/3 Ce^{3+}	–	69,6	1/2 HPO_4^{2-}	–	57

Continuare

			1/2 $C_2H_4^{2-}$	72	85
			1/3 $[Fe(CN)_6]^{3-}$	–	99,1
			1/4 $[Fe(CN)_6]^{4-}$	–	111

10. NUMĂRUL DE TRANSPORT

Dacă vitezele de migrare ale ionilor sunt diferite, ei nu contribue în aceeaşi măsură la transportul curentului. Pentru a vedea ce se întâmplă în soluţie din cauza acestor viteze diferite de mişcare, să ne imaginăm, după Hittorf, următoarea experienţă.



Într-o celulă de electroliză se despart trei spaţii: unul anodic, unul intermediar şi unul catodic, în care se află acelaşi număr de perechi de ioni (în spaţii câte 5). În punctul a. se vede care este situaţia înainte de începutul electrolizei. Dacă presupunem că viteza de migrare a cationului este de trei ori mai mare decât a anionului, atunci în cursul electrolizei se va crea situaţia din b. şi c. Ionii se deplasează cu viteze diferite; de aceea, în timp ce cationii se deplasează cu trei locuri, anionii se vor deplasa doar cu unul. Astfel, în spaţiul anodic rămân doi cationi, restul apar în spaţiul catodic. În spaţiul catodic rămân patru anioni, doar unul apărând în plus în spaţiul anodic. Spaţiul intermediar serveşte numai pentru trecerea ionilor, de aceea aici nu se schimbă numărul de ioni. După ce s-au descărcat ionii la ambii electrozi, situaţia va fi cea din punctul c. În spaţiul anodic, se observă o scădere mai pronunţată a concentraţiei decât în spaţiul catodic. Scăderea concentraţiei electrolitului în spaţiul catodic este proporţională cu viteza de migrare a anionului, iar scăderea concentraţiei din spaţiul anodic cu viteza de migrare a cationului:

$$\frac{\Delta C_{cat}}{\Delta C_{anod}} = \frac{V_-}{V_+} \quad (24).$$

Măsurând aceste variaţii de concentraţii în spaţiul catodic ΔC_{cat} şi în spaţiul anodic ΔC_{anod}, putem determina numerele de transport.

Din totalul de patru sarcini (în exemplul nostru), una este transportată de anion, iar trei sunt transportate de cationi. Deci, din cantitatea totală de electricitate (egală cu 1) transportată prin soluţie, 0,25 părţi revin anionului şi 0,75 cationului. Aceste cifre diferă de la electrolit la electrolit.

Mărimea care determină ce parte de electricitate transportă ionul dat se numeşte *numărul de transport* (se notează cu n_+ pentru cationi şi cu n_- pentru anioni):

$$n_+ = \frac{V_+}{V_+ + V_-} \quad \text{şi} \quad n_- = \frac{V_-}{V_+ + V_-} \quad (25).$$

Dacă prin soluţie trece un faraday, $F \cdot n_+$ coulombi sunt transportaţi de cationi, $F \cdot n_-$ coulombi – de anioni. Din ecuaţia 25 reiese $n_+ + n_- = 1$.

11. CONDUCTIBILITATEA ELECTROLIŢILOR SLABI LEGEA DILUŢIEI LUI OSTWALD

Conductibilitatea electrică echivalentă variază puţin cu diluţia în cazul electroliţilor tari şi variază puternic în cazul electroliţilor slabi. Experienţa arată (*vezi tema 8*) că valoarea conductibilităţii electrice creşte odată cu creşterea diluţiei şi la diluţii mari, tinde către o valoare limită (*vezi fig. 4*). În principiu, la baza acestui fapt se găsesc două cauze: variaţia gradului de disociere şi variaţia mobilităţii ionilor. Experienţa arată, că variaţia conductibilităţii electrice echivalente a electroliţilor slabi, cu diluţia poate fi calculată, în bună concordanţă cu datele experimentale, dacă se presupune că mobilitatea ionilor nu variază cu diluţia soluţiei şi că creşterea conductibilităţii electrice echivalente se datorează exclusiv creşterii gradului de disociere. În conformitate cu aceasta, în soluţiile electroliţilor slabi, mobilitatea ionilor este practic independentă de concentraţie, adică:

$$\lambda_+ = \lambda_+^0 \quad \text{şi} \quad \lambda_- = \lambda_-^0,$$

ceea ce se poate interpreta prin absenţa unei interacţiuni electrostatice între ioni, deoarece în soluţiile electroliţilor slabi, chiar relativ concen-

trate, concentrația ionilor este mică. Variația conductibilității electrice echivalente a electroliților slabi în funcție de concentrație se datorează practic exclusiv variației gradului de disociere.

$$\lambda_c = \alpha(\lambda_+^0 + \lambda_-^0) \qquad (26).$$

Deoarece la diluția infinită ($c \rightarrow 0$), disociația este completă ($\alpha = 1$), conductibilitatea electrică echivalentă a soluției de diluție infinită este egală cu suma mobilităților ionice limite – relative *(vezi expresia 19)*:

$$\lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0.$$

Gradul de disociere α se poate exprima prin conductibilitățile electrice echivalente din ultimele două ecuații (19) și (26):

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0} \qquad (27).$$

Prin urmare, gradul de disociere a unui electrolit într-o soluție cu concentrația dată se obține la împărțirea conductibilității electrice echivalente a soluției respective și valoarea limită a acestei conductibilități electrice echivalente la diluție infinită.

Deoarece variația conductibilității electrice echivalente a electroliților slabi în funcție de concentrație este determinată de variația gradului de disociere, adică de un proces chimic, relația dintre concentrația (diluția) soluției și conductibilitatea electrică echivalentă a ei poate fi dedusă cu ajutorul legii acțiunii maselor. Relația cea mai simplă corespunde soluției electroliților binari (CH_3COOH, NH_4OH) care disociază electrolitic astfel:



$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+.$$

Acest echilibru de disociere corespunde legii acțiunii maselor:

$$\frac{c(CH_3COO^-) \cdot c(H^+)}{c(CH_3COOH)} = K_d \qquad (28).$$

Dacă V este diluția soluției (adică 1 mol de electrolit este dizolvat în V l soluție) și α este gradul de disociere, atunci:

$$c(CH_3COO^-) = c(H^+) = \frac{\alpha}{V} = c \cdot \alpha; \quad c(CH_3COOH) = \frac{1-\alpha}{V} = c(1-\alpha),$$

unde: prin *c* s-a notat concentrația molară a electrolitului. Introducând aceste valori în expresia (28), se obține ecuația cunoscută sub numele de legea diluției lui Ostwald:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = \frac{\alpha^2 \cdot c(x)}{1-\alpha} \qquad (29).$$

Introducând expresia pentru α (27) în legea diluției lui Ostwald (29) rezultă:

$$K_d = \frac{\lambda_c^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda_c) \cdot V} = \frac{\lambda_c^2 \cdot c(x)}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda_c)} \qquad (30).$$

Această formă a legii diluției arată legătura dintre concentrație (diluție) și conductibilitatea electrică echivalentă (K_d – constanta de disociere – ionizare. Ecuația (30) arată că se poate calcula K_d din măsurări de conductibilitate. Gradul de disociere α poate fi determinat și din măsurările mărimilor coligative. Pentru acidul acetic, valoarea constantei de disociere, calculată cu ajutorul conductibilității din legea diluției, este într-adevăr independentă de concentrația soluțiilor mai mică de 0,1 mol/l.

12. CONDUCTIBILITATEA ELECTROLIȚILOR TARI

Se cunoaște încă de mult timp că proprietățile electroliților tari se deosebesc de proprietățile electroliților slabi și că aceste abateri nu sunt doar urmările directe ale disociației lor mai intense, ci sunt provocate de unele cauze mai profunde. Astfel de abateri se constată în calculul gradului de disociere aparent al electroliților tari.

Comportarea specială a electroliților tari se manifestă în mod și mai evident prin faptul că legea diluției nu se aplică la conductibilitatea soluțiilor lor, întrucât „constanta" de disociere variază în funcție de diluție. Această abatere este însă de altă natură decât abaterea observată în soluțiile mai concentrate ale electroliților slabi, deoarece ea apare și în cele mai diluate soluții. De aici se poate ajunge la concluzia, că variația conductibilității în funcție de concentrație nu se datorează gradului de disociere (sau nu se datorează exclusiv acestuia), ci unui alt fenomen căruia nu i se aplică legea acțiunii maselor.

Proprietățile diferite ale electroliților tari în raport cu cele ale electroliților slabi se datorează faptului că electroliții tari în soluțiile diluate sunt practic complet disociați.

Variația conductibilității în funcție de concentrație este cauzată de variația mobilităților ionilor.

În soluţiile diluate ale electroliţilor tari, disociaţia fiind practic completă, concentraţia ionilor este relativ mare, adică ionii sunt relativ apropiaţi unul de celălalt şi respectiv exercită reciproc o acţiune de atracţie şi alta de repulsie electrostatică destul de puternică. Această interacţiune electrostatică împiedică mişcarea liberă a ionilor, micşorând mobilitatea ionică. Cu cât concentraţia ionilor este mai mare, cu atât mai mult se micşorează mobilitatea ionică. Prin urmare, în soluţiile electroliţilor tari, mobilitatea ionică este funcţie de concentraţie, iar $\lambda_+ \neq \lambda^0_+$ şi $\lambda_- \neq \lambda^0_-$.

Variaţia mobilităţilor ionice, datorită interacţiunii electrostatice, se ia în consideraţie, de obicei, ca coeficient de conductibilitate f_λ, care poate fi definit prin ecuaţiile următoare:

$$\lambda_+ = f_\lambda \cdot \lambda^0_+ \quad \text{şi} \quad \lambda_- = f_\lambda \cdot \lambda^0_- \qquad (31).$$

Ţinând cont de aceste ecuaţii, conductibilitatea electrică echivalentă a unei soluţii în funcţie de concentraţia c a unui electrolit tare este:

$$\lambda_c = f_\lambda(\lambda^0_+ + \lambda^0_-) = f_\lambda \cdot \lambda_0 \qquad (32).$$

Prin urmare, în soluţiile electroliţilor tari, raportul $\frac{\lambda_c}{\lambda_0} = f_\lambda$ nu exprimă gradul de disociere, ci valoarea coeficientului de conductibilitate, adică a gradului de disociere aparent a electroliţilor tari.

Pentru explicarea conductibilităţii în cazul soluţiilor de electroliţi tari, Onsager extinde teoria Debye-Huckel.

În soluţie, ionii în repaus sunt înconjuraţi de o atmosferă ionică, având sarcină opusă şi o simetrie sferică, prin urmare nu exercită nicio forţă rezultantă asupra ionului aflat în centrul ei *(fig. 6a)*.

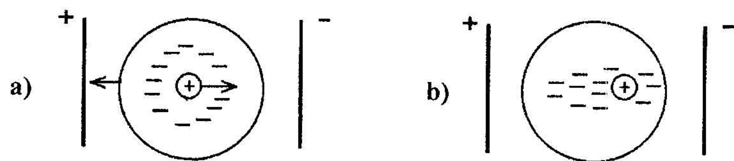


Fig. 6. **Comportarea ionului central şi a norului ionic în câmpul electric.**

Analiza deplasării unui ion înconjurat de un nor ionic în câmpul electric dezvăluie două efecte care împiedică migrarea ionului:

a) efectul electroforetic;
b) efectul de relaxare (de simetrie).

Efectul electroforetic constă în împiedicarea deplasării ionului central din cauza mişcării în sens opus a norului ionic în câmpul electric *(fig. 6a)*. Norul ionic s-a reprezentat printr-un cerc, deşi are o structură difuză şi nu are limite nete.

Efectul de relaxare se datorează faptului că, la deplasarea ionului central din centrul norului, acesta îşi pierde simetria, luând forma din *fig. 6b*. În spatele ionului fiind mai multe sarcini de semn opus decât în faţa sa, ionul central este tras înapoi şi astfel viteza, respectiv mobilitatea lui sunt micşorate. Bineînţeles că în noua poziţie ionul central tinde să-şi reformeze norul de simetrie sferică cu alţi ioni. Dar acest proces necesită un anumit timp τ, numit timp de relaxare. Această mărime caracterizează norul ionic, alături de raza norului, în toate fenomenele de transport în care are loc deplasarea ionilor sub acţiunea unui gradient de potenţial. Cu cât este mai lung timpul de relaxare şi cu cât este mai mare viteza de deplasare a ionului, cu atât mai mare va fi asimetria norului. Situaţia este, bineînţeles, perfect asemănătoare şi în cazul ionilor negativi, în jurul cărora se deformează o atmosferă ionică cu sarcină pozitivă şi deci apare o forţă de stopare.

13. DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A REZISTENŢEI SOLUŢIILOR DE ELECTROLIŢI

Pentru măsurarea rezistenţei, în fizică se foloseşte frecvent montajul în puntea Wheatstone (de curent continuu). În cazul electroliţilor, curentul continuu nu poate fi utilizat, căci provoacă fenomenul de polarizare la electrozi, cauzând modificarea rezistenţei. Pentru a evita acest neajuns, sursa de curent continuu se înlocuieşte cu un curent alternativ de frecvenţă acustică (50–10000 Hz).

În *figura 7* este prezentată o schemă a punţii Kohlrausch de curent alternativ. Prin AC s-a notat un fir calibrat rezistent de o lungime convenabilă, întins pe o riglă gradată. În M se află un cursor mobil, care face contact cu firul metalic. Rm este o rezistenţă cunoscută (magazin de rezistenţă), iar Rx – o rezistenţă necunoscută a soluţiilor din celula de conductibilitate.

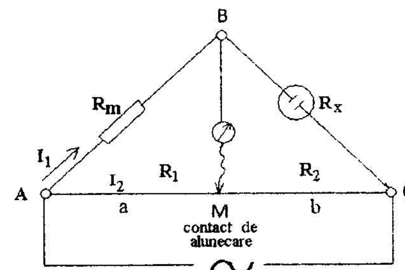


Fig. 7. **Schema punţii Kohlrausch.**

Echilibrul în punte se realizează în cazul în care prin instrumentul de zero-galvometru nu trece curent, adică atunci când între punţile B şi M nu există diferenţă de potenţial. Acest lucru presupune însă aceeaşi cădere de potenţial între A şi B şi între A şi M, pe de o parte şi implicit între B şi C, M şi C pe de altă parte. Notând prin I_1 şi I_2intensităţile curentului în cele două braţe ale punţii, se poate scrie: $I_1 \cdot Rm = I_2 \cdot r \cdot AM = I_2 \cdot r \cdot a$; $I_1 \cdot Rx = I_2 \cdot r \cdot MC = I_2 \cdot r \cdot b$.

Prin *r* s-a notat rezistenţa unui centimetru de fir, prin *a* şi *b* – lungimile braţelor pe rigla gradată în centimetri. Împărţind membri cu membri, se obţine ecuaţia:

$$\frac{Rm}{Rx} = \frac{a}{b} \quad \text{sau} \quad Rx = Rm\frac{b}{a} = Rm \cdot B \qquad (33).$$

Pentru măsurarea rezistenţei soluţiei trebuie să se găsească deci poziţia M a cursorului, în care nu trece curent prin galvanometru.

Pentru a calcula conductibilitatea electrică a electrolitului după ecuaţia (14) trebuie să se cunoască mărimea *l*/s=D, care se numeşte capacitatea de rezistenţă a vasului sau constanta vasului (celulei). Ea se determină măsurând rezistenţa soluţiei standard (KCl, NaCl), conductibilitatea electrică specifică a căreia este indicată în *tabelul 3*. Apoi, în celula de conductibilitate se toarnă acelaşi volum de soluţie necunoscută, se măsoară rezistenţa soluţiei şi după ecuaţia (14) în forma:

$$\chi_x = \frac{D}{Rx} \qquad (34)$$

se calculează conductibilitatea electrică specifică, iar folosind relaţia (17) se calculează conductibilitatea electrică echivalentă a soluţiei necunoscute.

Tabelul 3

Valorile conductibilităţii electrice specifice a soluţiilor de KCl la diferite temperaturi

Concentraţia soluţiilor de KCl, mol/l	χ, S/m la temperatura (K)							
	273	**278**	**283**	**288**	**291**	**293**	**298**	**303**
0,01	0,0776	0,0896	0,1020	0,1447	0,1224	0,1278	0,1413	0,1552
0,02	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2399	0,2501	0,2765	0,3036
0,1	0,715	0,822	0,933	1,048	1,120	1,167	1,288	1,412
1	6,541	7,414	8,319	9,252	9,83	10,207	11,180	—

14. APLICAŢIILE MĂSURĂRILOR DE CONDUCTIBILITATE

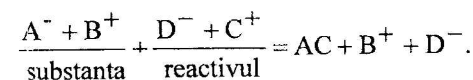
Metoda de măsurare a rezistenţei soluţiilor se numeşte *conductometrie*. Conductometria este aplicată pe larg la rezolvarea problemelor importante pentru practică şi teorie.

Cel mai simplu mod de aplicare analitică a conductometriei este determinarea concentraţiei unui electrolit în soluţie pe baza unei curbe de etalonare cu concentraţii cunoscute. În laboratoarele chimice, conductibilitatea unor lichide din organism (de exemplu: serul sangvin) se determină pentru precizarea diagnosticului la diferite boli. Astfel, se poate determina solubilitatea sărurilor puţin solubile (deoarece în aceste condiţii, metodele analitice obişnuite nu dau rezultate precise).

Măsurarea conductibilităţii poate fi folosită în industrie, la determinări continue de concentraţie, care nu sunt însoţite de modificarea soluţiei, la determinarea constantei de disociere a electroliţilor slabi (*tema 11*), precum şi la determinarea produsului ionic al apei, la măsurarea vitezei de reacţie, dacă în timpul reacţiei conductibilitatea soluţiei variază etc.

Măsurările de conductibilitate sunt cel mai des aplicate la titrarea conductometrică. Conductibilitatea este utilizată drept indicator al punctului de echivalenţă şi este deosebit de indicată la titrarea soluţiilor colorate, tulburi, în care virajul indicatorilor nu se poate observa.

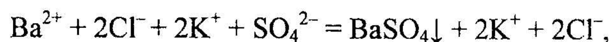
Dacă în reacţia ionică dintre substanţa de analizat şi reactiv apare un produs nedisociat (apă, ioni complecşi) sau precipitat, atunci în cursul titrării, până la punctul de echivalenţă are loc înlocuirea unui ion al substanţei cu un ion al reactivului după schema:



$$\underbrace{A^- + B^+}_{\text{substanţa}} + \underbrace{D^- + C^+}_{\text{reactivul}} = AC + B^+ + D^-.$$

După cum mobilitatea ionului înlocuit (A^-) este mai mare sau mai mică decât a celui care îi ia locul (D^-), până la punctul de echivalenţă conductibilitatea va creşte sau va scădea (*fig. 8*). La depăşirea punctului de echivalenţă, de obicei, conductibilitatea electrică creşte datorită ionilor reactivului. Curba care reprezintă conductibilitatea electrică în funcţie de volumul reactivului adăugat se numeşte *curbă de titrare*. La electroliţii tari, aceasta este formată din două ramuri drepte care formează un cot la punctul de echivalenţă. Cu cât substanţa care se formează (AC) este mai puţin disociată, cu atât cotul este mai net.

Tipul de curbă **a** se întâlneşte la titrarea unui acid tare cu o bază tare. De exemplu: dacă $H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = H_2O + Na^+ + Cl^-$, atunci $\lambda(H^+) > \lambda(Na^+)$. Tipul de curbă **c** se obţine, de exemplu, la titrarea $BaCl_2$ cu K_2SO_4:



$$Ba^{2+} + 2Cl^- + 2K^+ + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow + 2K^+ + 2Cl^-,$$

unde : $\lambda(Ba^{2+}) < \lambda(K^+)$

Tipul **b** este intermediar acestor extreme.

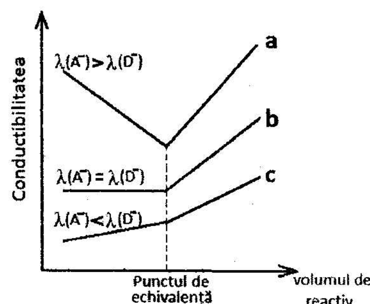


Fig. 8. **Curba de titrare conductometrică.**

Titrarea conductometrică se întrebuinţează şi la determinarea concentraţiei unui amestec de acizi, unul dintre ei fiind acid tare, iar altul acid slab ($HCl + CH_3COOH$).

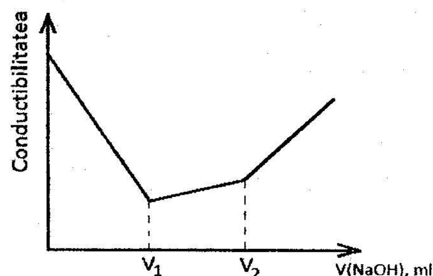


Fig. 9. **Curba de titrare conductometrică a amestecului de acid tare şi acid slab.**

Curba de titrare conductometrică, în cazul acesta, are două puncte de echivalenţă. Primul punct de echivalenţă corespunde titrării complete a acidului tare (HCl), iar al doilea punct de echivalenţă corespunde

titrării complete a acidului slab (CH_3COOH). După rezultatele obţinute prin metoda de titrare conductometrică calculăm concentraţiile acizilor:

$$c(f_{echiv}(x)x) \cdot V(x) = c(NaOH) \cdot V(NaOH).$$

La titrarea conductometrică, reactivul se ia de preferinţă mai concentrat, pentru a avea o creştere cât mai pronunţată a dreptei după punctul de echivalenţă şi pentru a nu modifica prea mult volumul total al soluţiei.

Kohlrausch a fost primul (1894) care a arătat că apa are o conductibilitate proprie. Conductibilitatea apei distilate obişnuite sau a „apei de conductivitate" ($\chi = 0{,}5 - 5 \cdot 10^{-6}$ S/m) se datorează, mai ales, impurităţilor dizolvate în apă. Supunând apa unor distilări repetate în vid, în vase de platină, se poate obţine o apă a cărei conductivitate nu mai variază la distilări ulterioare. Se poate presupune că conductivitatea observată în asemenea condiţii (la 298 K este $5{,}5 \cdot 10^{-6}$ S/m) se datorează ionilor de hidrogen (H_3O^+) şi de hidroxil, formaţi prin disocierea apei. Deoarece mobilitatea limită a H^+ şi OH^- ar avea o conductibilitate electrică echivalentă de $(349{,}8 \cdot 10^{-4} + 198{,}3 \cdot 10^{-4})$ S · m²/mol = $548{,}1 \cdot 10^{-4}$ S · m²/mol, 1 m³ de apă conţine:

$$c(H^+) = \frac{\chi}{10^3\lambda_0} = \frac{5{,}5 \cdot 10^{-6}\,S/m}{10^3 \cdot 548{,}1 \cdot 10^{-4}\,S \cdot m^2/mol} = 1 \cdot 10^{-7}\,mol,$$

respectiv OH^-, adică în apa pură $c(H^+) = c(OH^-) = 1 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Iar produsul ionic al apei este: $K(H_2O) = c(H^+) \cdot c(OH^-) = 1 \cdot 10^{-7}$ mol/l · · $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l = 10^{-14} mol²/l².

În soluţiile de săruri puţin solubile, concentraţiile ionilor sunt aşa de mici, încât conductibilitatea electrică echivalentă a soluţiei este egală cu conductibilitatea electrică echivalentă limită. Atunci, din ecuaţia (17) reiese:

$$\lambda_0 = \frac{\chi(\text{solutie})}{1000 \cdot c(f_{echiv}(x))}.$$

Valoarea λ_0 se determină conform ecuaţiei (19). Calculând valoarea conductibilităţii electrice a soluţiei pe baza datelor experimentale a rezistenţei soluţiei, după ecuaţia (34) se determină concentraţia sării:

$$c(f_{echiv}(x)(mol/l) = \frac{\chi(\text{solutiei})}{1000 \cdot \lambda_0}.$$

Pentru determinarea produsului solubilităţii sării puţin solubile este nevoie de apă distilată proaspătă, cunductivitatea căreia este determinată.

Luând în consideraţie faptul că conductivitatea electrică a soluţiei de sare puţin solubilă este mică, trebuie să se ţină cont de conductivitatea electrică a apei, adică trebuie de determinat conductibilitatea electrică reală a electrolitului (sării puţin solubile). Pentru aceasta, din conductivitatea electrică a soluţiei de electrolit χ(soluţie) se scade valoarea conductivităţii electrice a apei:

$$\chi(\text{reală}) = \chi(\text{soluţie}) - \chi(H_2O).$$

Atunci ecuaţia finală pentru determinarea concentraţiei molare a echivalentului electrolitului va fi:

$$c(f_{echiv}(x)(mol/l) = \frac{\chi(\text{realăr}}{1000 \cdot \lambda_0}.$$

Echilibrul de solubilitate a electroliţilor este determinat de legea acţiunii maselor. În soluţia saturată, electrolitul (M_xA_y) disociază în ioni:



$$M_xA_y = xM^{y+} + yA^{x-}.$$

La această disociaţie se poate aplica legea acţiunii maselor. Produsul de solubilitate a electrolitului M_xA_y este determinat conform ecuaţiei:

$$PS(M_xA_y) = c^x(M^{y+}) \cdot c^y(A^{x-}),$$

în care: $c(M^{y+})$ şi $c(A^{x-})$ – concentraţiile cationului şi anionului (mol/l), x şi y – numărul de cationi şi numărul de anioni, care se obţin la disocierea moleculei (M_xA_y).

În cazul unui electrolit binar puţin solubil, $PS = c^2$.

Pentru electrolitul binar ($x=y=1$), de exemplu, pentru sulfatul de calciu s-a obţinut valoarea concentraţiei molare a echivalentului $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol/l, iar concentraţia molară o să fie $0{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol/l, fiindcă relaţia dintre concentraţia molară a echivalentului se exprimă astfel $c(x) = f_{echiv}(x) \cdot c(f_{echiv}(x)$, adică:

$$c(CaSO_4) = f_{echiv}(CaSO_4) \cdot c(\frac{1}{2}CaSO_4) = \frac{1}{2} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-2} = 0{,}5 \cdot 10^{-2} mol/l.$$

Produsul de solubilitate: $PS(CaSO_4) = (0{,}5 \cdot 10^{-2})^2 = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Pentru electroliţii cu gradul de oxidare diferit $x \neq y$, de exemplu $Pb_3(PO_4)_2$, concentraţia molară a echivalentului determinată prin metoda conductometrică este $1{,}02 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Acum este necesar să se determine concentraţia molară a substanţei, luând în consideraţie faptul că disociaţia sării se petrece conform ecuaţiei: $Pb_3(PO_4)_2 \leftrightarrow 3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-}$. Prin urmare:

$$c(Pb_3(PO_4)_2) = f_{echiv}(Pb_3(PO_4)_2) \cdot c(\frac{1}{6}Pb_3(PO_4)_2) =$$

$$= \frac{1}{6} \cdot 1{,}02 \cdot 10^{-6} = 1{,}7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}.$$

În continuare determinăm concentraţiile ionilor:

$$3Pb^{2+} = 3 \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} = 5{,}1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l};$$
$$2PO_4^{3-} = 2 \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} = 3{,}4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}.$$

Apoi, calculăm produsul de solubilitate a sării:

$$PS(Pb_3(PO_4)_2) = (5{,}1 \cdot 10^{-7})^3 \cdot (3{,}4 \cdot 10^{-7})^2 = 1{,}7 \cdot 10^{-34} \text{ mol/l}.$$

15. PROBLEMELE INSTRUCTIVE ŞI ALGORITMII REZOLVĂRII LOR

Problema 1. Rezistenţa soluţiei de NaCl cu concentraţia 0,1 mol/l în celula conductometrică este de $46{,}8\,\Omega$. Suprafaţa fiecărui electrod este de 1,5 cm^2, iar distanţa dintre ei – 0,75 cm. Determinaţi conductibilitatea electrică specifică şi echivalentă a soluţiei.

Rezolvare. Conductibilitatea electrică specifică o calculăm folosind expresia (14), din care:

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{s} = \frac{1 \cdot 7{,}5 \cdot 10^{-3} m}{46{,}8\,\Omega \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-4} m^2} = 1{,}068 \text{ S/m}.$$

După formula (16) calculăm conductibilitatea electrică specifică a soluţiei de NaCl cu concentraţia 0,1mol/l:

$$\lambda_c = \frac{\chi}{1000 \cdot c(NaCl)} = \frac{1{,}068 \text{ S/m}}{1000 \cdot 0{,}1 \text{ mol/m}^3} = 1{,}068 \cdot 10^{-2} S \cdot m^2/mol,$$

unde: *1000* – coeficientul de transformare a concentraţiei molare a echivalentului mol/l în mol/l^3.

Problema 2. Conductibilitatea electrică specifică a soluției de KCl 0,02 mol/l la temperatura de 298 K este egală cu 0,277 S/m, iar R=4318Ω. Calculați conductibilitatea electrică echivalentă a soluției de $AgNO_3$ cu concentrația 0,1 mol/l, dacă rezistența soluției în aceeași celulă este de 1090Ω.

Rezolvare. Din formula (34) calculăm constanta celulei:

$$D = \chi(KCl)\cdot R(KCl) = 0{,}277\,\frac{S}{m}\cdot 4318\,\frac{1}{S} = 1196{,}1\ m^{-1}.$$

După ecuația (34) calculăm conductibilitatea electrică specifică a soluției de $AgNO_3$:

$$\chi(AgNO_3) = \frac{D}{R(AgNO_3)} = \frac{1196\,m^{-1}}{1090\,\frac{1}{S}} = 1{,}097\,S/m.$$

În continuare, după formula (17), calculăm conductibilitatea electrică echivalentă a soluției de 0,1 mol/l de $AgNO_3$:

$$\lambda_c = \frac{\chi(AgNO_3)}{1000\cdot c(AgNO_3)} = \frac{1{,}097\,S/m}{1000\cdot 0{,}1\,mol/m^3} = 1{,}097\cdot 10^{-2}\ S\cdot m^2/mol.$$

Problema 3. Conductibilitatea electrică specifică a soluției de $CaCl_2$ cu partea de masă 10% la temperatura de 291 K este egală cu 11,4 S/m. Densitatea soluției este 1,08 g/cm^3. Calculați gradul de disociere aparent (coeficientul de conductibilitate electrică) a soluției de $CaCl_2$.

Rezolvare: Cunoscând partea de masă a soluției de clorură de calciu, calculăm concentrația molară a echivalentului $CaCl_2$ în soluție:

$$c(\frac{1}{2}CaCl_2) = \frac{10\cdot\omega(CaCl_2)\cdot\rho}{M(\frac{1}{2}CaCl_2)} = \frac{10\cdot 10\cdot 1{,}08}{55{,}5} = 1{,}946\ mol/l.$$

După formula (17), calculăm conductibilitatea electrică echivalentă:

$$\lambda_c = \frac{\chi(CaCl_2)}{1000\cdot c(\frac{1}{2}CaCl_2)} = \frac{11{,}4\,S/m}{1000\cdot 1{,}946\,mol/m^3} = 5{,}858\cdot 10^{-3}\ S\cdot m^2 mol.$$

Din tabelul 2 găsim valorile mobilităților limite ale ionilor de Ca^{2+} și Cl^- la temperatura de 291 K:

$$\lambda_0(\frac{1}{2}Ca^{2+}) = 50{,}7\cdot 10^{-4}\ S\cdot m^2/mol;$$

$$\lambda_0(\frac{1}{2}Cl^-) = 66{,}0\cdot 10^{-4}\ S\cdot m^2/mol.$$

Calculăm valoarea conductibilității electrice echivalente la diluția infinită λ_0 conform ecuației (19):

$$\lambda_0 = \lambda_0(\frac{1}{2}Ca^{2+}) + \lambda_0(Cl^-) = (50{,}7\cdot 10^{-4} + 66{,}0\cdot 10^{-4})\,S\cdot m^2/mol =$$
$$= 1{,}167\cdot 10^{-2}\ S\cdot m^2/mol.$$

După formula (32), calculăm coeficientul conductibilității electrice:

$$f_x = \frac{\lambda_c}{\lambda_0} = \frac{5{,}858\cdot 10^{-3}\ S\cdot m^2/mol}{1{,}167\cdot 10^{-2}\ S\cdot m^2/mol} = 0{,}502 \text{ sau } 50{,}2\%.$$

Problema 4. Conductibilitatea electrică specifică a soluției de NH_4OH cu concentrația 0,0109 mol/l la temperatura de 291 K este egală cu $1{,}2\cdot 10^{-2}$ S/m, iar a soluției de NH_4OH cu concentrația 0,0219 mol/l – $1{,}50\cdot 10^{-2}$ S/m. Calculați gradul de ionizare pentru aceste soluții și concentrația ionilor de hidroxid. Controlați dacă legea diluției lui Ostwald poate fi folosită la soluțiile de NH_4OH.

Rezolvare. Pentru fiecare soluție de NH_4OH conform ecuației (17), calculăm valorile conductibilității electrice echivalente:

$$\lambda_1 = \frac{\chi_1(NH_4OH)}{1000\cdot c_1(NH_4OH)} = \frac{1{,}02\cdot 10^{-2}\ S/m}{1000\cdot 0{,}0109\ mol/m^3} = 9{,}358\cdot 10^{-4}\ S\cdot m^2/mol;$$

$$\lambda_2 = \frac{\chi_2(NH_4OH)}{1000\cdot c_2(NH_4OH)} = \frac{1{,}5\cdot 10^{-2}\ S/m}{1000\cdot 0{,}0219\ mol/m^3} = 6{,}849\cdot 10^{-4}\ S\cdot m^2/mol.$$

Din tabelul 2 găsim valorile mobilităților limite ale ionilor de NH_4^+ și OH^- la temperatura de 291 K: $\lambda_0(NH_4^+) = 63{,}9\cdot 10^{-4}\ S\cdot m^2/mol$ și $\lambda_0(OH^-) = 171\cdot 10^{-4}\ S\cdot m^2/mol$.

Valoarea conductibilității electrice echivalente la diluția infinită o calculăm folosind expresia matematică a legii lui Kohlrausch (19):

$$\lambda_0 = \lambda_0(NH_4^+) + \lambda_0(OH^-) = (63{,}9 \cdot 10^{-4} + 171 \cdot 10^{-4})\,S \cdot m^2/mol =$$
$$= 234{,}9 \cdot 10^{-4}\,S \cdot m^2/mol.$$

Conform ecuației (27), calculăm gradul de disociere a NH_4OH în soluție la diferite concentrații:

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = \frac{9{,}358 \cdot 10^{-4}\,S \cdot m^2/mol}{243{,}9 \cdot 10^{-4}\,S \cdot m^2/mol} = 0{,}0398;$$

$$\alpha_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_0} = \frac{6{,}849 \cdot 10^{-4}\,S \cdot m^2/mol}{243{,}9 \cdot 10^{-4}\,S \cdot m^2/mol} = 0{,}0292.$$

În continuare, calculăm concentrația ionilor de hidroxid în ambele soluții:

$$c_1(OH^-) = \alpha_1 \cdot c_1(NH_4OH) = 0{,}0398 \cdot 0{,}0109\,mol/l = 4{,}338 \cdot 10^{-4}\,mol/l;$$

$$c_2(OH^-) = \alpha_2 \cdot c_2(NH_4OH) = 0{,}0292 \cdot 0{,}0219 mol/l = 6{,}394 \cdot 10^{-4}\,mol/l.$$

Cu ajutorul formulei (29) sau (30), calculăm constanta de disociere a soluției de NH_4OH:

$$K_1 = \frac{\alpha_1^2 \cdot c_1(NH_4OH)}{1-\alpha_1} = \frac{(3{,}98 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 1{,}09 \cdot 10^{-2}\,mol/l}{1-0{,}0398} = 1{,}798 \cdot 10^{-5}\,mol/l;$$

$$K_2 = \frac{\alpha_2^2 \cdot c_2(NH_4OH)}{1-\alpha_2} = \frac{(2{,}92 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 2{,}19 \cdot 10^{-2}\,mol/l}{1-0{,}0292} = 1{,}92 \cdot 10^{-5}\,mol/l.$$

Valorile constantelor de disociere calculate pentru ambele soluții după mărime sunt foarte aproape. Deci, soluțiile de NH_4OH se supun legii diluției lui Ostwald.

Problema 5. Conductibilitatea electrică specifică a acidului acetic la temperatura de 298 K și la diluția de 10 l/mol este egală cu $5{,}2 \cdot 10^{-2}$ S/m. Calculați exponentul de hidrogen (pH) al soluției și constanta de disociere a acidului acetic.

Rezolvare. După ecuația (17), calculăm conductibilitatea electrică echivalentă a soluției de acid acetic:

$$\lambda_c = \chi(CH_3COOH) \cdot V = 5{,}2 \cdot 10^{-2}\,S/m \cdot 10 \cdot 10^{-3}\,m^3/mol =$$
$$= 5{,}2 \cdot 10^{-4}\,S \cdot m^2/mol.$$

În tabelul 2 găsim valorile mobilităților limite ale ionilor CH_3COO^- și H^+ la temperatura de 298 K: $\lambda_0(CH_3COO^-) = 40{,}9 \cdot 10^{-4}$ S · m²/mol și $\lambda_0(H^+) = 349{,}8 \cdot 10^{-4}$ S · m²/mol. Prin urmare, conform formulei (19) obținem:

$$\lambda_0(CH_3COOH) = \lambda_0(CH_3COO^-) + \lambda_0(H^+) =$$
$$= (40{,}9 \cdot 10^{-4} + 349{,}8 \cdot 10^{-4})\,S \cdot m^2/mol = 390{,}7 \cdot 10^{-4}\,S \cdot m^2/mol.$$

Folosind ecuația (27), calculăm valoarea gradului de ionizare a acidului acetic:

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0} = \frac{5{,}2 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2/mol}{390{,}7 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2/mol} = 0{,}0133.$$

În continuare calculăm concentrația ionilor de hidrogen:

$$c(H^+) = \alpha \cdot c(CH_3COOH) = \alpha \cdot \frac{1}{V} = 0{,}0133 \cdot \frac{1}{10\,l/mol} = 1{,}33 \cdot 10^{-3}\,mol/l.$$

Prin urmare, $pH = -\lg c(H^+) = -\lg 1{,}33 \cdot 10^{-3} = 3 - 0{,}1238 = 2{,}88$.

Cunoscând valoarea gradului de disociere, calculăm cu ajutorul ecuației (29) valoarea constantei de disociere a acidului acetic:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c(CH_3COOH)}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = \frac{(1{,}33 \cdot 10^{-2})^2}{(1-0{,}0133) \cdot 10\,l/mol} = 1{,}82 \cdot 10^{-5}\,mol/l.$$

Problema 6. Calculați conductibilitatea electrică echivalentă a soluției de $AgIO_3$ la diluția infinită (λ_0), dacă valorile conductibilităților electrice echivalente la diluția infinită a electroliților $NaIO_3$, CH_3COONa și CH_3COOAg sunt egale corespunzător cu $77{,}94 \cdot 10^{-4}$, $78{,}16 \cdot 10^{-4}$, $88{,}8 \cdot 10^{-4}$ S·m²/mol.

Rezolvare.

$$\lambda_0(NaIO_3) = \lambda_0(Na^+) + \lambda_0(IO_3^-) = 77{,}94 \cdot 10^{-4}\,S \cdot m^2/mol \text{ (a)};$$

$$\lambda_0(CH_3COONa) = \lambda_0(CH_3COO^-) + \lambda_0(Na^+) = 78{,}16 \cdot 10^{-4}\ S \cdot m^2/mol\ (b);$$

$$\lambda_0(CH_3COOAg) = \lambda_0(CH_3COO^-) + \lambda_0(Ag^+) = 88{,}8 \cdot 10^{-4}\ S \cdot m^2/mol\ (c).$$

Conform condiţiei problemei, trebuie să se determine λ_0:

$$\lambda_0(AgIO_3) = \lambda_0(Ag^+) + \lambda_0(IO_3^-)\ (d).$$

Pentru aceasta efectuăm operaţii aritmetice cu ecuaţiile (a), (b) şi (c), pentru a obţine (d). Din ecuaţia (a) scădem ecuaţia (b). Rezultatul scăderii îl adunăm cu ecuaţia (c), pentru a reduce mobilităţile ionilor care nu intră în ecuaţia (d):

$$\lambda_0(NaIO_3) - \lambda_0(CH_3COONa) + \lambda_0(CH_3COOAg) =$$

$$\lambda_0(Na^+) + \lambda_0(IO_3^-) - \lambda_0(CH_3COO^-) - \lambda_0(Na^+) + \lambda_0(CH_3COO^-) + \lambda_0(Ag^+) =$$

$$\lambda_0(IO_3^-) + \lambda_0(Ag^+) = (77{,}94 \cdot 10^{-4} - 78{,}16 \cdot 10^{-4} + 88{,}8 \cdot 10^{-4})\ S \cdot m^2/mol$$

$$= 88{,}58 \cdot 10^{-4}\ S \cdot m^2/mol.$$

Prin urmare, $\lambda_0(AgIO_3) = \lambda_0(Ag^+) + \lambda_0(IO_3^-) = 88{,}58 \cdot 10^{-4}\ S \cdot m^2/mol$.

Problema 7. La temperatura de 291 K, conductibilitatea electrică specifică a soluţiei saturate de iodură de argint (AgI) este $5{,}144 \cdot 10^{-6}$ S/m, iar conductibilitatea electrică a apei este $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ S/m. Calculaţi concentraţia iodurii de argint (mol/l) în soluţia saturată şi produsul solubilităţii ei.

Rezolvare. Soluţiile saturate ale electroliţilor puţin solubili pot fi acceptate drept soluţii infinit de diluate. În cazul acesta, ecuaţia (17) poate fi scrisă în felul următor:

$$c(f_{echiv}(x)x) = \frac{\chi(solutie)}{1000 \cdot \lambda_0}.$$

Valoarea conductibilităţii electrice la diluţia infinită o calculăm conform ecuaţiei (19):

$$\lambda_0(AgI) = \lambda_0(Ag^+) + \lambda_0(I^-) = (53{,}5 \cdot 10^{-4} + 66{,}5 \cdot 10^{-4})\ S \cdot m^2/mol =$$

$$= 120 \cdot 10^{-4}\ S \cdot m^2/mol.$$

Valorile mobilităţilor limite ale ionilor de Ag^+ şi I^- sunt luate din *tabelul 2*. Dacă conductibilitatea electrică a soluţiei de AgI se constituie din conductibilitatea electrică specifică a AgI şi apei, atunci conductibi-

litatea electrică specifică este determinată numai de ionii Ag^+ şi I^- şi se determină astfel:

$$\chi(AgI) = \chi(solutie) - \chi(H_2O) = (5{,}144 \cdot 10^{-6} - 4{,}0 \cdot 10^{-6})\ S/m = 1{,}144 \cdot 10^{-6}\ S/m.$$

Atunci, $c(AgI) = \dfrac{\chi(AgI)}{1000 \cdot \lambda_0} = \dfrac{1{,}444 \cdot 10^{-6}\ S/m}{1000 \cdot 120 \cdot 10^{-4}\ S \cdot m^2/mol} = 9{,}53 \cdot 10^{-8}\ mol/l.$

Produsul solubilităţii poate fi calculat după expresia:
$PS(AgI) = c(Ag^+) \cdot c(I^-) = 9{,}53 \cdot 10^{-8}\ mol/l \cdot 9{,}53 \cdot 10^{-8} = 9{,}08 \cdot 10^{-15}\ mol/l$, deoarece din ecuaţia de disociere (ionizare) $AgI \leftrightarrow Ag^+ + I^-$ se vede că concentraţia lui AgI este egală cu concentraţia ionilor de Ag^+ şi I^-.

Problema 8. Folosind valorile limite ale conductibilităţii electrice echivalente a ionilor *(tabelul 2)*, calculaţi viteza absolută a ionilor de hidrogen, hidroxid şi calciu la temperatura de 298 K.

Rezolvare. În tabelul 2 găsim:

$$\lambda_0(H^+) = 349{,}8 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2/mol;$$

$$\lambda_0(OH^-) = 198{,}3 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2/mol;$$

$$\lambda_0(Ca^{2+}) = 59{,}5 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2/mol.$$

După ecuaţia (23), calculăm viteza absolută a ionilor:

$$V_0(H^+) = \frac{\lambda_0(H^+)}{F} = \frac{349{,}8 \cdot 10^{-4}\ S \cdot m^2/mol}{96500\ C/mol} = 3{,}63 \cdot 10^{-7}\ m^2/V \cdot S;$$

$$V_0(OH^-) = \frac{\lambda_0(OH^-)}{F} = \frac{198{,}3 \cdot 10^{-4}\ S \cdot m^2/mol}{96500\ C/mol} = 2{,}06 \cdot 10^{-7}\ m^2/V \cdot S;$$

$$V_0(Ca^+) = \frac{\lambda_0(\frac{1}{2}Ca^+)}{F} = \frac{59{,}5 \cdot 10^{-4}\ S \cdot m^2/mol}{96500\ C/mol} = 6{,}17 \cdot 10^{-7}\ m^2/V \cdot S.$$

Problema 9. Calculaţi conductibilitatea electrică specifică a soluţiei de acid acetic cu concentraţia 10^{-5} mol/l la temperatura de 298 K. Constanta de ionizare a acidului acetic este $1{,}75 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Rezolvare. Determinarea experimentală a conductibilităţii electrice specifice a soluţiilor diluate de acizi (electroliţi) slabi este imposibilă, deoarece valoarea conductibilităţii electrice specifice este de acelaşi

ordin ca şi valoarea conductivităţii electrice a apei. De aceea, folosim ecuaţia legii diluţiei lui Ostwald:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c(x)}{1-\alpha}.$$

Pentru a calcula gradul de disociere, această ecuaţie o transformăm în ecuaţie de ordinul (gradul) II cu o singură necunoscută:

$$\alpha^2 \cdot c(x) + K\alpha - K = 0.$$

Înlocuind valoarea constantei de disociere şi concentraţia acidului acetic, obţinem: $10^{-5} \cdot \alpha^2 + 1{,}75 \cdot 10^{-5}\alpha - 1{,}75 \cdot 10^{-5} = 0$.

Dacă rezolvăm această ecuaţie în raport cu gradul de disociere, atunci:

$$\alpha = \frac{-1{,}75\cdot10^{-5} \pm \sqrt{(1{,}75\cdot10^{-5})^2 - 4\cdot10^{-5}(1{,}75\cdot10^{-5})}}{2\cdot10^{-5}} = \frac{1{,}75\cdot10^{-5} \pm 3{,}17\cdot10^{-5}}{2\cdot10^{-5}}.$$

Obţinem: $\alpha_1 = -2{,}46$, iar $\alpha_2 = 0{,}71$. Deoarece valoarea negativă a gradului de disociere nu are sens, pentru acidul acetic în soluţia cu concentraţia de 10^{-5} mol/l, gradul de disociere este egal cu 0,71.

Folosind ecuaţia (19), calculăm conductibilitatea electrică echivalentă la diluţia infinită:

$$\lambda_0(CH_3COOH) = \lambda_0(CH_3COO^-) + \lambda_0(H^+) =$$
$$= (40{,}9\cdot10^{-4} + 349{,}8\cdot10^{-4})\,S\cdot m^2/mol = 390{,}7\cdot10^{-4}\,S\cdot m^2/mol.$$

Valorile $\lambda_0(CH_3COO^-)$ şi $\lambda_0(H^+)$ sunt luate din tabelul 2. Din ecuaţia (27), determinăm conductibilitatea electrică echivalentă a soluţiei de acid acetic:

$$\lambda_c = \alpha\cdot\lambda_0(CH_3COOH) = 0{,}71\cdot390{,}7\cdot10^{-4}\,S\cdot m^2/mol =$$
$$= 277{,}397\cdot10^{-4}\,S\cdot m^2/mol.$$

Conform ecuaţiei (17), calculăm conductivitatea soluţiei de acid acetic:

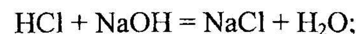
$$\chi(CH_3COOH) = 1000\cdot\lambda_c\cdot c(CH_3COOH) =$$
$$= 1000\cdot277{,}397\cdot10^{-4}\,S\cdot m^2/mol\cdot10^{-5}\,mol/m^3 = 2{,}77\cdot10^{-4}\,S/m.$$

Problema 10. La titrarea amestecului de acid clorhidric şi acetic cu soluţia de NaOH cu concentraţia 0,1 mol/l au fost obţinute următoarele rezultate ale titrării conductometrice:

V(NaOH), cm^3	2	4	6	7	8	9	11	13	16	17	18	19
Indicaţiile aparatului, B	62	51	32	23	21	23	26	31	37	44	56	68

Determinaţi masa în grame a acidului clorhidric şi a acidului acetic în volumul titrat.

Rezolvare. Scriem ecuaţiile reacţiilor, care decurg în soluţie la titrare:



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O;$$



$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O.$$

În conformitate cu legea echivalenţilor avem:

$$n(HCl) = n_1(NaOH) = c(NaOH)\cdot V_1(NaOH);$$
$$n(CH_3COOH) = n_2(NaOH) = c(NaOH)\cdot V_2(NaOH).$$

unde: $n_1(NaOH)$ şi $n_2(NaOH)$ – numărul de mol de NaOH, care au fost utilizaţi la titrarea lui HCl şi CH_3COOH corespunzător; $V_1(NaOH)$ şi $V_2(NaOH)$ – volumele de soluţie standard de NaOH, care au intrat în reacţie cu HCl şi CH_3COOH corespunzător în litri.

Pentru a determina $V_1(NaOH)$ şi $V_2(NaOH)$ pe baza datelor experimentale ale problemei, construim curba titrării conductometrice *(fig. 10)*.

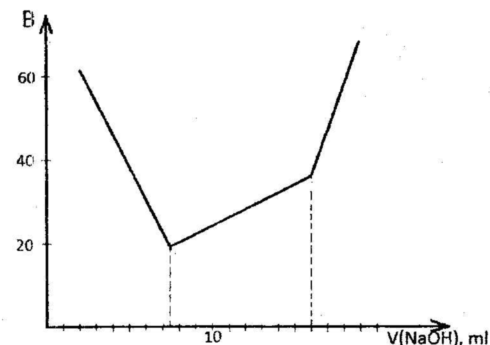


Fig. 10. **Curba titrării conductometrice.**

Din desen se vede că $V_1(NaOH) = 7,5$ ml, iar $V_1(NaOH) = 16 - 7,5 = 8,5$ ml, aşa că cantitatea de mol de HCl va fi $n(HCl) = 0,1$ mol/l $\cdot 7,5 \cdot 10^{-3}$ l $= 7,5 \cdot 10^{-4}$ mol şi corespunzător a acidului acetic va fi $n(CH_3COOH) = 0,1$ mol/l $\cdot 8,5 \cdot 10^{-3}$ l $= 8,5 \cdot 10^{-4}$ mol.

Masele acidului clorhidric şi a acidului acetic le calculăm folosind ecuaţiile corespunzătoare:

$$m(HCl) = n(HCl) \cdot M(HCl) = 7,5 \cdot 10^{-4}\,\text{mol} \cdot 36,5\,\text{g/mol} = 2,74 \cdot 10^{-2}\,\text{g};$$

$$m(CH_3COOH) = n(CH_3COOH) \cdot M(CH_3COOH) =$$
$$= 8,5 \cdot 10^{-4}\,\text{mol} \cdot 60\,\text{g/mol} = 5,1 \cdot 10^{-2}\,\text{g}.$$

Problema 11. La temperatura de 291 K, numărul de transport al ionului Rb^+în soluţia RbCl este egal cu 0,485. Calculaţi viteza absolută şi mobilitatea anionului, dacă conductibilitatea electrică echivalentă a soluţiei la diluţia infinită este egală cu $132,5 \cdot 10^{-4}$ $S \cdot m^2/mol$.

Rezolvare. Înmulţind numărătorul şi numitorul ecuaţiei (25) cu numărul lui Faraday (F) şi ţinând cont de ecuaţiile (22) şi (23), obţinem:

$$n_- = \frac{F \cdot V_-}{FV_+ + FV_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_0}.$$

De aici:

$$\lambda_- = \lambda_0 \cdot n_- = (1 - n_+) \cdot \lambda_0 = (1 - 0,485) \cdot 132,5 \cdot 10^{-4}\,S \cdot m^2/mol =$$
$$= 6,82 \cdot 10^{-3}\,S \cdot m^2/mol.$$

Conform ecuaţiei (23):

$$V_- = \frac{\lambda_-}{F} = \frac{6,82 \cdot 10^{-3}\,S \cdot m^2/mol}{96500\,C/mol} = 7,06 \cdot 10^{-8}\,m^2/Vs,$$

ţinând cont că $1C = 1A \cdot 1s = \frac{1V}{1\Omega}s.$

16. PROBLEME PENTRU REZOLVARE DE SINE STATĂTOR

1. Calculaţi constanta celulei, dacă rezistenţa soluţiei de 0,02 M HCl la temperatura de 293 K este de 3000 Ω.

Răspuns: $D = 750\ m^{-1}$.

2. Rezistenţa serului în sânge, măsurată în celula de conductibilitate cu constanta 83,4 m^{-1} la temperatura de 298 K este 120 Ω. Calculaţi conductibilitatea electrică specifică a serului în sânge.

Răspuns: $\chi = 0,695$ S/m.

3. Calculaţi conductibilitatea electrică a soluţiei de $NaNO_3$ cu concentraţia 1 mol/l la temperatura de 291 K, dacă distanţa dintre electrozi este 5 cm, suprafaţa fiecărui electrod fiind 2 cm^2. Conductibilitatea electrică echivalentă a soluţiei este $9,43 \cdot 10^{-3}$ $S \cdot m^2/mol$.

Răspuns: $L = 3,77 \cdot 10^{-2}$ S.

4. Rezistenţa soluţiei de NaCl cu concentraţia 0,05 mol/l este 93,50 Ω. Suprafaţa electrozilor este $2\,cm^2$, distanţa dintre ei este 1 cm. Calculaţi conductivitatea electrică echivalentă a soluţiei de clorură de sodiu.

Răspuns: $\chi = 1,07$ S/m, $\lambda = 2,14 \cdot 10^{-4}$ $S \cdot m^2/mol$.

5. O celulă destinată pentru măsurarea conductibilităţii electrice, în care se află soluţia KCl cu concentraţia de 0,02 mol/l, la temperatura de 291 K are rezistenţa 364 Ω, iar dacă în ea se află soluţia de acid acetic la aceeaşi temperatură, porţiunea reostatului la rezistenţa magazinului de rezistenţă (Rm) de 1000 Ω este 64,25 cm. Lungimea totală a reostatului este 100 cm. Calculaţi conductibilitatea electrică specifică a soluţiei de acid acetic.

Răspuns: $\chi = 4,861 \cdot 10^{-2}$ S/m.

6. O celulă destinată pentru măsurarea conductibilităţii electrice, în care se află soluţia de KCl cu concentraţia de 0,02 mol/l, la temperatura de 291 K are rezistenţa 35,16 Ω şi conductibilitatea electrică specifică 0,24 S/m, iar dacă în ea se află soluţie de acid acetic cu concentraţia

0,1 mol/l, are rezistenţa 179 Ω. Calculaţi gradul şi constanta de disociere a acidului acetic.

Răspuns: α = 1,40%; K = 1,84 · 10^{-5} mol/l.

7. Celula destinată pentru măsurarea conductibilităţii electrice, în care se află soluţia de KCl cu concentraţia de 0,01 mol/l la temperatura de 291 K are rezistenţa 394 Ω, iar dacă în ea se află soluţie de NH_4OH la aceeaşi temperatură, are rezistenţa magazinului de rezistenţă (Rm) de 1000 Ω, iar raportul braţelor reostatului este 1,67. Calculaţi conductibilitatea electrică specifică a soluţiei de NH_4OH.

Răspuns: χ = 2,903 · 10^{-2} S/m.

8. Rezistenţa soluţiei de $AgNO_3$ la temperatura de 298 K este 1090 Ω, iar rezistenţa soluţiei de KCl cu concentraţia de 0,02 mol/l în aceeaşi celulă este 4318 Ω, conductibilitatea electrică specifică a acestei soluţii este 0,277 S/m. Calculaţi conductibilitatea electrică specifică şi echivalentă a soluţiei de $AgNO_3$.

Răspuns: χ = 1,09 S/m, λ_c = 1,09 · 10^{-2} S· m^2/mol.

9. Conductibilitatea electrică specifică a soluţiei de $Mg(NO_3)_2$ cu partea de masă 5% la temperatura de 291 K este 4,38 S/m. Densitatea soluţiei este 1,038 g/cm^3. Calculaţi gradul de disociere (coeficientul conductibilităţii electrice) a Mg $(NO_3)_2$ în soluţia dată.

Răspuns: f_λ = 58,55%.

10. Conductibilitatea electrică specifică a soluţiei de KNO_3 cu partea de masă 15% la temperatura de 291 K este 11,86 S/m. Densitatea soluţiei este 1,096 g/cm^3. Calculaţi gradul de disociere aparent a KNO_3 în soluţia dată.

Răspuns: f_λ = 57,75%.

11. Conductibilitatea electrică specifică a soluţiei KOH cu partea de masă 42% la temperatura de 291 K este 14,64 S/m. Densitatea soluţiei este 1,038 g/cm^3. Calculaţi conductibilitatea electrică echivalentă, coeficientul conductibilităţii electrice şi pH-ul soluţiei KOH.

Răspuns: λ_c = 1,88 · 10^{-3} S· m^2/mol; f_λ = 78,8%; pH = 13,78.

12. Conductibilitatea electrică specifică a soluţiei de acid formic cu partea de masă 4,94% la temperatura de 291 K este 0,55 S/m. Densitatea soluţiei este 1,012 g/cm^3. Calculaţi pH-ul soluţiei, gradul şi constanta de disociere a HCOOH.

Răspuns: α = 1,40%, K = 2,16 · 10^{-4} mol/l; pH = 1,82.

13. Calculaţi conductibilitatea electrică specifică a soluţiei de CH_3COOH cu concentraţia 0,001 mol/l la temperatura de 298 K, dacă α = 0,14.

Răspuns: χ = 5,08 · 10^{-3} S/m.

14. Calculaţi produsul ionic, gradul şi constanta de disociere a apei la temperatura de 291 K, dacă conductibilitatea electrică specifică a apei este 4,0 · 10^{-6} S/m.

Răspuns: α = 1,477 · 10^{-9}; K_{H_2O} = 0,67 · 10^{-14};
K = 1,206 · 10^{-16} mol/l.

15. Constanta de disociere a acidului butiric la temperatura de 298 K este 1,5 · 10^{-5} mol/l. Conductibilitatea electrică echivalentă a soluţiei acestui acid la diluţia 66 l/mol este 11,6 · 10^{-4} S· m^2/mol. Calculaţi conductibilitatea electrică echivalentă a soluţiei la diluţia infinită.

Răspuns: λ_0 = 362,5 S · m^2/mol.

16. Conductibilitatea electrică echivalentă a soluţiei de clorură de sodiu la diluţia infinită la temperatura de 298 K este egală cu 126,45 · 10^{-4} S · m^2/mol, NaOH – 248,4 · 10^{-4} S · m^2/mol şi KOH – 271,8 · 10^{-4} S · m^2/mol. Calculaţi valorile conductibilităţii electrice limite (mobilităţii) a ionilor de Na^+ şi Cl^-, dacă mobilitatea ionului de K^+ este de 73,5 · 10^{-4} S · m^2/mol.

Răspuns: $\lambda_0(Na^+)$ = 50,1 · 10^{-4} S· m^2/mol;
$\lambda_0(Cl^-)$ = 76,35 · 10^{-4} S· m^2/mol.

17. Conductibilitatea electrică specifică a soluţiei de acid acetic cu concentraţia 0,01 mol/l la temperatura de 298 K este 1,56 · 10^{-2} S · m^2/mol. Conductibilitatea electrică echivalentă la diluţia infinită este 390,7 · · 10^{-4} S· m^2/mol. Calculaţi pH-ul acestei soluţii.

Răspuns: pH=3,4.

18. Folosind valorile conductibilității electrice ale soluțiilor de metilamină CH_3NH_3OH de diferite concentrații, calculați gradul de disociere a metilaminei și concentrația ionilor de hidroxid în aceste soluții.

c, mol/l	0,00782	0,015662
$\chi \cdot 10^2$ S/m	4,14	6,10

Verificați dacă este posibilă folosirea legii diluției lui Ostwald pentru aceste soluții. Conductibilitatea electrică echivalentă a metilaminei la diluția infinită este egală cu $260 \cdot 10^{-4}$ S· m²/mol.

Răspuns: $\alpha_1 = 21{,}17\%$; $c_1(OH^-) = 1{,}656 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $K_1 = 4{,}49 \cdot 10^{-4}$ mol/l;
$\alpha_2 = 15{,}63\%$; $c_2(OH^-) = 2{,}44 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $K_2 = 4{,}52 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

19. Conductibilitatea electrică echivalentă a acidului acetic la diluția 32 l/mol și la temperatura de 298 K este egală cu $8{,}2 \cdot 10^{-4}$ S · m²/mol. Calculați pH-ul soluției și constanta de disociere a CH_3COOH.

Răspuns: pH = 2,78; $K = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

20. Conductibilitatea electrică specifică a soluției de etilamină $C_2H_5NH_3OH$ la diluția 16 l/mol și temperatura de 291 K este egală cu 0,1312 S/m. Calculați pH-ul soluției și constanta de disociere a etilaminei, dacă mobilitatea ionului $C_2H_5NH_3^+$ este egală cu $5{,}86 \cdot 10^{-4}$ S · m²/mol.

Răspuns: pH = 11,71; $K = 4{,}55 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

21. Calculați conductibilitatea electrică echivalentă a soluției diluate de clorură de argint, dacă la temperatura de 291 K vitezele absolute ale ionilor Ag^+ și Cl^- corespunzător sunt egale cu $5{,}7 \cdot 10^{-8}$ și $6{,}9 \cdot 10^{-8}$ m²/V·s.

Răspuns: $\lambda_0(AgCl) = 1{,}216 \cdot 10^{-2}$ S · m²/mol.

22. Conductibilitățile electrice echivalente ale soluțiilor de HCl, KCl și CH_3COOK la diluția infinită sunt egale corespunzător cu $3{,}80 \cdot 10^{-2}$, $1{,}30 \cdot 10^{-2}$ și $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ S· m²/mol. Calculați cunductibilitatea electrică echivalentă a CH_3COOH în soluția infinit de diluată.

Răspuns: $\lambda_0(CH_3COOH) = 3{,}50 \cdot 10^{-2}$ S · m²/mol.

23. Conductibilitățile electrice echivalente ale soluțiilor de $NaNO_3$, CH_3COONa și CH_3COOAg la diluția infinită corespunzător sunt egale cu $1{,}058 \cdot 10^{-2}$ S·m²/mol, $7{,}77 \cdot 10^{-3}$ S·m²/mol și $8{,}84 \cdot 10^{-3}$ S·m²/mol. Calculați conductibilitatea electrică echivalentă a soluției de $AgNO_3$ la diluția infinită.

Răspuns: $\lambda_0(AgNO_3) = 1{,}171 \cdot 10^{-2}$ S · m²/mol.

24. Conductibilitatea electrică specifică a soluției de KNO_3 cu concentrația 0,001 mol/l este egală cu $1{,}25 \cdot 10^{-2}$ S/m, mobilitatea ionului de K^+ este egală cu $6{,}42 \cdot 10^{-3}$ S·m²/mol și cea a ionului NO_3^- – $6{,}2 \cdot 10^{-3}$ S·m²/mol. Calculați conductibilitatea electrică echivalentă și coeficientul de conductibilitate electrică a soluției de KNO_3.

Răspuns: $\lambda_c(KNO_3) = 1{,}25 \cdot 10^{-2}$ S · m²/mol; $f_\lambda = 98{,}7\%$.

25. Conductibilitatea electrică specifică a soluției de KCl cu concentrația 0,001 mol/l, disociată complet, este $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ S/m, mobilitatea ionilor de K^+ la temperatura de 291 K este $6{,}39 \cdot 10^{-3}$ S · m²/mol. Calculați viteză de migrare absolută a ionilor de K^+ și Cl^-.

Răspuns: $V_0(K^+) = 6{,}62 \cdot 10^{-8}$ m²/V · s;
$V_0(Cl^-) = 6{,}84 \cdot 10^{-8}$ m²/V · s.

26. Conductibilitatea electrică specifică a soluției saturate de AgCl la temperatura de 291 K este 1,347 S/m, conductibilitatea electrică specifică a apei, determinată în aceleași condiții este $4{,}00 \cdot 10^{-6}$ S/m. Calculați concentrația și produsul solubilității a AgCl în soluția saturată.

Răspuns: $c(AgCl) = 1{,}116 \cdot 10^{-5}$ mol/l;
$PS(AgCl) = 1{,}245 \cdot 10^{-10}$ (mol/l)².

27. Conductibilitatea electrică specifică a soluției saturate $BaSO_4$ la temperatura de 291 K este $2{,}398 \cdot 10^{-4}$ S/m, conductibilitatea electrică specifică a apei în aceleași condiții este $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ S/m. Calculați concentrația și produsul solubilității $BaSO_4$ în soluția saturată.

Răspuns: $c(BaSO_4) = 9{,}617 \cdot 10^{-6}$ mol/l;
$PS(BaSO_4) = 9{,}249 \cdot 10^{-11}$ (mol/l)².

28. Conductibilitatea electrică echivalentă a soluţiei de KCl la diluţia infinită la temperatura de 298 K este $1{,}499 \cdot 10^{-2}$ $S \cdot m^2/mol$. Numărul de transport al ionului de K^+ în această soluţie este 0,497. Calculaţi viteza de migrare absolută a ionului de Cl^- în soluţia dată.

Răspuns: $V_0(Cl^-) = 7{,}82 \cdot 10^{-8}$ $m^2/V \cdot s$.

29. Vitezele de migrare absolute ale ionilor Sr^{2+} şi Cl^- în soluţia diluată la temperatura de 291 K şi gradientul de potenţial de 1 V/m sunt egale cu $5{,}24 \cdot 10^{-8}$ şi $6{,}84 \cdot 10^{-8}$ $m^2/V \cdot s$. Calculaţi mobilitatea şi numărul de transport al ionilor din soluţia dată.

Răspuns: $V_0(Sr^{2+}) = 5{,}06 \cdot 10^{-3}$ $S \cdot m^2/V$;
$V_0(Cl^-) = 6{,}6 \cdot 10^{-3}$ $S \cdot m^2/V$.

30. Conductibilitatea electrică echivalentă a soluţiei de $KclO_4$ la diluţia infinită la temperatura de 291 K este egală cu $1{,}228 \cdot 10^{-2}$ $S \cdot m^2/mol$. Numărul de transport al ionului ClO_4^- este 0,481. Calculaţi mobilitatea ionilor K^+ şi ClO_4^-.

Răspuns: $V_0(K^+) = 6{,}38 \cdot 10^{-3}$ $S \cdot m^2/V$;
$V_0(ClO_4^-) = 5{,}9 \cdot 10^{-3}$ $S \cdot m^2/V$.

31. La titrarea conductometrică a 25 cm^3 de soluţie HCl cu soluţia de hidroxid de sodiu cu concentraţia 1,5 mol/l au fost obţinute următoarele rezultate:

V(NaOH), cm^3	0	4,5	6,25	10
χ, S/m	0,872	0,215	0,290	0,552

Determinaţi concentraţia acidului clorhidric.

Răspuns: c(HCl)=0,285 mol/l.

32. La titrarea conductometrică a soluţiei de acid acetic cu soluţia de NaOH de 0,5 M au fost obţinute următoarele rezultate:

V(NaOH), cm^3	8	9	10	11	12	13	15	17
R, Ω	75,0	68,1	62,1	57,0	53,2	50,8	51,5	52,1

Determinaţi masa (g) acidului acetic în soluţia titrată.

Răspuns: $m(CH_3COOH) = 0{,}3694$.

33. La titrarea conductometrică a 50 cm^3 de acetat de sodiu cu soluţia de HCl cu concentraţia 0,2 mol/l au fost obţinute următoarele rezultate:

V(HCl), cm^3	0	0,44	0,86	1,34	1,82	2,28	2,64	2,78	3,0	3,2
$\chi \cdot 10^3$, S/m	91	97	103	110	117	123	150	175	212	245

Calculaţi concentraţia soluţiei de acetat de sodiu.

Răspuns: $c(CH_3COONa) = 0{,}01$ mol/l.

34. La titrarea conductometrică a 50 cm^3 de soluţie de NaBr cu soluţia de $AgNO_3$ cu concentraţia 0,2 mol/l au fost obţinute următoarele rezultate:

V($AgNO_3$), cm^3	0	0,6	1,4	2,0	2,8	3,0	3,2	3,4	3,8
$\chi \cdot 10^3$, S/m	139	138	136	135	134	148	160	178	189

Calculaţi concentraţia bromurii de sodiu.

Răspuns: c(NaBr)=0,011 mol/l.

17. SALTUL DE POTENŢIAL LA LIMITA FAZELOR

La suprafaţa a două faze care conduc curentul electric apare o diferenţă de potenţial. În funcţie de caracterul fazelor care vin în contact deosebim potenţialul de contact, potenţialul de difuziune, potenţialul de membrană, potenţialul de electrod.

17.1. Diferenţa de potenţial de contact

La contactul a două metale diferite, ia naştere o diferenţă de potenţial, care a fost numită de Volta potenţialul de contact. *Potenţialul de contact* ia naştere în urma trecerii electronilor dintr-un metal în altul şi depinde de raportul dintre capacităţile acestor metale de a scinda electronii şi este egal cu diferenţa dintre lucrul de ieşire a electronului. Lucrul de ieşire a electronului exprimă cantitatea de energie necesară pentru ruperea electronului de la suprafaţa metalului.

Dintre două metale, care se găsesc în contact, se încarcă pozitiv acela, la care lucrul de ieşire a electronilor este mai mic. Diferenţa de potenţial de contact φ_{Me_1/Me_2}, la suprafaţa de contact a două metale Me_1

şi Me_2, este egală cu diferenţa lucrului de ieşire $A(Me_1)$ şi $A(Me_2)$ a electronilor din aceste metale, adică:

$$\varphi_{Me_1/Me_2} = \frac{A(Me_1) - A(Me_2)}{e},$$

în care: *e* – sarcina electronului.

De exemplu, valorile lucrului de ieşire a electronului din zinc şi cupru corespunzător sunt egale cu $7{,}06 \cdot 10^{-19}$ şi $7{,}12 \cdot 10^{-19}$ J. Deoarece lucrul de ieşire a electronilor din zinc este mai mic decât din cupru, la aducerea lor în contact, electronii trec de la zinc la cupru, ca rezultat, zincul se încarcă pozitiv, iar cuprul – negativ şi la suprafaţa lor de contact apare diferenţa de potenţial egală cu:

$$\varphi_{Cu/Zn} = \frac{(7{,}12 - 7{,}06) \cdot 10^{-19}}{1{,}6 \cdot 10^{-19}} = 0{,}0375\text{V}.$$

Deci, dacă două metale Me_1 şi Me_2 se găsesc în contact unul cu altul sau cu ajutorul altor metale *(fig.11)*, atunci la capetele libere ale circuitului din conductorii de ordinul întâi apare potenţialul de contact φ_{cont}:

a) $\varphi_{cont} = \varphi_{(Me_1)} - \varphi_{(Me_2)}$;

b) $\varphi_{cont} = \varphi_{(Me_1)} - \varphi_{(Me_3)} + \varphi_{(Me_3)} - \varphi_{(Me_4)} + \varphi_{(Me_4)} - \varphi_{(Me_2)} = \varphi_{(Me_1)} - \varphi_{(Me_2)}$.

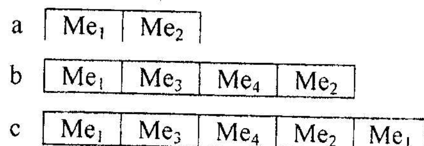


Fig. 11. **Circuite de conductori de ordinul întâi incorect întrerupte (a, b) şi corect întrerupte (c).**

Diferenţa de potenţial de contact este determinată de natura metalelor de la capete. Circuitele reprezentate în *fig. 11* (a, b) se numesc incorect întrerupte. Circuitul corect întrerupt are la capetele lui unul şi acelaşi metal *(fig. 11c)*, de aceea

$$\varphi_{cont} = [\varphi_{(Me_1)} - \varphi_{(Me_3)}] + [\varphi_{(Me_3)} - \varphi_{(Me_4)}] + [\varphi_{(Me_4)} - \varphi_{(Me_2)}] + [\varphi_{(Me_2)} - \varphi_{(Me_1)}] = 0.$$

O pilă galvanică corect întreruptă, la capetele căreia trebuie de măsurat diferenţa de potenţial, trebuie întotdeauna să se termine cu unul şi acelaşi metal. De obicei, aceasta se obţine la unirea simplă a metalelor Me_1 şi Me_2 cu un fir de cupru *(fig. 12)*.

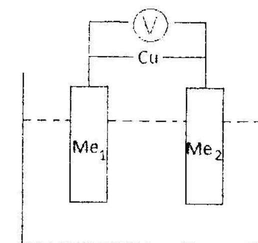


Fig. 12. **Pila galvanică corect întreruptă.**

17.2. Potenţialul de membrană

Valoarea potenţialului de difuziune poate să se mărească considerabil, dacă soluţiile de diferiţi electroliţi sau soluţiile aceluiaşi electrolit, dar ce diferă prin concentraţie vor fi separate de o membrană semipermeabilă, care este permeabilă pentru unul dintre ionii electrolitului, pentru celălalt ion fiind impermeabilă. Membranele permeabile pentru cationi se numesc *cationice*, iar cele permeabile pentru anioni – *anionice*.

Dacă o membrană este permeabilă în măsură diferită faţă de diferiţi ioni, la suprafaţa acestei membrane care separă două soluţii apare un potenţial. În cazul în care membrana este impermeabilă pentru unul dintre ioni, nici concentraţia ionilor care difuzează liber nu se egalează în cele două soluţii la stabilirea echilibrului. Diferenţa dintre concentraţiile de echilibru produce o diferenţă de potenţial între cele două feţe ale membranei, numită *potenţial de membrană*.

De exemplu, dacă două soluţii de HCl cu concentraţii diferite ($a_1(HCl) > a_2(HCl)$) sunt separate de o membrană semipermeabilă cationică, atunci din soluţia mai concentrată vor difuza ionii de hidrogen în cea diluată şi această soluţie se va încărca pozitiv. Însă, difuzia ionilor de hidrogen nu este un proces infinit, deoarece ei sunt atraşi de ionii de clor, care se află de cealaltă parte a membranei. După stabilirea echilibrului, concentraţia ionilor de hidrogen este diferită în cele două părţi ale membranei, deci pe membrană apare un strat dublu electric, care dă naştere la o diferenţă de potenţial electric între cele două părţi ale mem-

branei, numită potenţial de membrană. Valoarea potenţialului de membrană depinde de concentraţia electrolitului pe ambele părţi ale membranei şi se determină după ecuaţia:

$$\varphi_m = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2},$$

în care: a_1 şi a_2 activitatea (concentraţia) cationilor pe ambele părţi ale membranei, $a_1 > a_2$.

Potenţialele de membrană sunt foarte stabile şi se păstrează un timp îndelungat fără schimbări. În ţesuturile vegetale şi animale, chiar într-o singură celulă, sunt potenţiale de difuziune şi de membrană, condiţionate de neomogenitatea chimică şi morfologică a conţinutului intercelular. Diferite cauze duc la schimbarea proprietăţilor microstructurilor celulare, în consecinţă se eliberează ioni, care în urma difuziei condiţionează apariţia potenţialului biologic şi a curenţilor biologici.

17.3. Potenţialul de difuziune

Potenţialul de difuziune se numeşte diferenţa de potenţial, care apare la suprafaţa de separaţie dintre două soluţii care diferă, fie prin natura substanţei dizolvate, fie prin concentraţia acesteia. Potenţialul de difuziune ia naştere datorită mobilităţii diferite a ionilor din cele două soluţii care sunt în contact. Deoarece, în general, mobilitatea cationilor şi a anionilor este diferită, sub acţiunea aceleiaşi diferenţe de potenţial chimic, adică sub acţiunea aceluiaşi gradient de concentraţie, ei migrează cu viteze diferite. Datorită acestui fapt, ionii pozitivi şi negativi se separă parţial şi la limita celor două soluţii apare o diferenţă de potenţial. Dacă, de exemplu, acidul clorhidric difuzează în apă pură sau într-o soluţie mai diluată de acid clorhidric, datorită mobilităţii lor mai mari, ionii de hidrogen migrează mai rapid decât ionii de clor. Deci, în momentul în care începe difuziunea, în soluţia mai diluată ajunge un număr mai mare de ioni de hidrogen decât ioni de clor. Separarea celor două specii de ioni nu poate avea loc însă pe scară macroscopică, deoarece ionii de hidrogen care avansează mai repede formează un strat cu sarcină pozitivă la limita celor două soluţii, iar ionii de clor care rămân în urmă formează un strat cu sarcină negativă, adică i-a naştere aşa-numitul strat dublu electric. La limita celor două soluţii apare o diferenţă de potenţial, numită potenţial de difuziune (*vezi tema 33*).

17.4. Potenţialele de electrod

În cel mai simplu caz, electrodul constă din metal, care se află în contact cu apa sau cu soluţia de electrolit. Diferenţa de potenţial ce ia naştere între un metal şi o soluţie care conţine ionii acestui metal este numită *potenţial de electrod* datorită faptului că potenţialul chimic al ionilor metalici în soluţie este diferit de cel din metal. Din punctul de vedere al potenţialului de electrod trebuie să se ia în consideraţie numai ionii metalici, deoarece numai aceştia sunt prezenţi în ambele faze şi schimbul lor între cele două faze formează un echilibru. Ionii metalici trec din faza în care potenţialul lor chimic este mai mare în faza în care potenţialul chimic este mai mic. Dacă, de exemplu, o placă de cupru este introdusă în apă sau în soluţie de $CuSO_4$ foarte diluată, pentru ca potenţialul chimic al ionilor de Cu^{2+} în soluţie să fie mai mic decât în metal, ionii de cupru trec din metal în soluţie. Deoarece electronii nu pot trece în soluţie, placa de cupru care iniţial era neutră rămâne încărcată cu o sarcină negativă, ce atrage ionii trecuţi în soluţie spre suprafaţa plăcii de cupru. În consecinţă, la limita dintre faze spre soluţie se formează un strat compus din ionii de cupru, iar spre metal – un strat format din electroni, adică se formează un strat dublu electric, comparabil cu un condensator de dimensiuni moleculare (*fig. 13a*). Diferenţa de potenţial, care apare în stratul dublu atingând o anumită valoare, împiedică dizolvarea mai departe a ionilor şi astfel se stabileşte un echilibru. Datorită sarcinii specifice mari a ionilor, acest echilibru se stabileşte după trecerea în soluţie a unei cantităţi foarte mici de ioni de cupru şi ionii trecuţi în soluţie se aranjează la limita dintre faze. Este evident faptul că excesul care corespunde în condiţii obişnuite potenţialului de electrod nu este prezentat în interiorul soluţiei.

Dacă luăm o soluţie de sulfat de cupru mai concentrată, astfel ca în soluţie potenţialul chimic al ionilor de cupru să fie mai mare decât în metal, se formează un strat dublu cu semn contrar. În aceste condiţii, ionii metalici trec din soluţie pe placa de cupru. Deoarece anionii nu pot trece în metal, anionii în exces rămaşi în soluţie se aranjează la limita soluţiei spre metal şi formează pătura negativă a stratului dublu electric, în timp ce pătura pozitivă este formată din ionii de cupru în exces, care se află pe placa de cupru (*fig. 13b*).

Metalele nenobile (cele electropozitive) au un potenţial chimic mai ridicat decât ionii din soluţie chiar la cele mai mari concentraţii; de aceea ele au tendinţa de a trimite ioni în soluţie, deci formează strat

dublu electric ca în *figura 13a*. La metalele nobile (mai electronegative) se întâmplă procesul invers, formând un strat dublu electric ca în *figura 13b*.

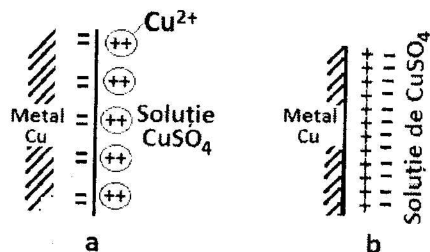


Fig. 13. **Formarea stratului dublu electric pe suprafața plăcii de Cu introdusă în soluția de $CuSO_4$.**

După cum se vede se poate alege o concentrație a electrolitului, la care potențialele chimice ale ionilor în metal și în soluție să fie egale, în acest caz la suprafața plăcii de metal nu se formează stratul electric dublu.

18. DEPENDENȚA POTENȚIALULUI DE ELECTROD DE CONCENTRAȚIA SOLUȚIEI

Din paragraful precedent se vede că potențialul de electrod depinde de concentrația (activitatea) ionilor, ce participă în reacția electrochimică, în care este introdusă placa de metal. Deoarece trecerea ionilor din metal în soluție este un proces reversibil și se efectuează fără variația temperaturii, sistemul înfăptuiește lucru maxim. Echilibrul la limita metal-soluție se stabilește la o diferență de potențial φ anumită.

Se cunoaște că un mol de ioni z-valenți, la trecerea din metal în soluție sau invers conform ecuației $Me^{z+} + ze \leftrightarrow Me$, printr-o diferență de potențial φ efectuează un lucru maxim util egal cu ZF,

adică $A = -\Delta G = ZF\varphi_{Me^{z+}/Me}$ (35),

în care: *z* – sarcina ionului; $\varphi_{Me^{z+}/Me}$ – potențialul electrodului, V; *F* – numărul lui Faraday egal cu 96500 C.

Conform ecuației izotermei reacției chimice,

$$A = -\Delta G = RT\ln K - RT\ln\frac{a(Me)}{a(Me^{z+})} \quad (36),$$

în care: R – constanta universală a gazelor egală cu 8,314 J/mol · K; *T* – temperatura în Kelvin; *K* – constanta de echilibru a procesului ($Me^{z+} + ze \leftrightarrow Me$); *a (Me)* – activitatea atomilor de metal; *a(Me^{z+})* – activitatea ionilor metalici în soluție.

Introducând valoarea ΔG din ecuația (35) în ecuația (36) obținem:

$$ZF\varphi_{Me^{z+}/Me} = RT\ln K - RT\ln\frac{a(Me)}{a(Me^{z+})}.$$

De aici, valoarea potențialului de electrod este:

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \frac{RT}{ZF}\ln K - \frac{RT}{ZF}\ln\frac{a(Me)}{a(Me^{z+})}.$$

Respectiv,

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0_{Me^{z+}/Me} - \frac{RT}{ZF}\ln\frac{a(Me)}{a(Me^{z+})} = \varphi^0_{Me^{z+}/Me} + \frac{RT}{ZF}\ln\frac{a(Me^{z+})}{a(Me)} \quad (37).$$

în care $\varphi^0_{Me^{z+}/Me}$ reprezintă *potențialul electrochimic standard* al electrodului metalic, adică potențialul de electrod al metalului cufundat într-o soluție în care activitatea ionilor săi este egală cu unitatea ($a(Me^{z+})$ = 1 mol/kg H_2O).

$$\varphi_{ox/red} = \varphi^0_{ox/red} + \frac{RT}{ZF}\ln\frac{a(ox)}{a(red)} \quad (38).$$

Deoarece în cazul nostru forma redusă a elementului chimic este metalică și este admis că a(Me)=1,

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0 Me^{z+}/Me + \frac{RT}{ZF}\ln a(Me^{z+}) \quad (39).$$

Expresia (37) a fost dedusă pentru prima dată de către Nernst și se numește *ecuația lui Nernst.* Înlocuind valoarea constantelor (R = 8,314 J/mol · K; F = 96500 C) și trecând la logaritmul zecimal (apare coeficientul 2,303), potențialul de electrod devine:

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0 Me^{z+}/Me + \frac{1,983\cdot 10^{-4}\cdot T}{z}\lg a(Me^{z+}).$$

Respectiv, la temperatura de 298 K (25°C),

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0_{Me^{z+}/Me} + \frac{0,0591}{z}\lg a(Me^{z+}) \qquad (40).$$

În locul activităţilor se poate introduce produsul dintre concentraţie şi coeficientul de activitate. Concentraţia se exprimă în practică în molaritate c(mol/l). În scopuri teoretice, însă mai potrivită este molalitatea c_m(mol/ 1000 g de solvent), deoarece aceasta nu depinde de temperatură şi de presiune $a_b = \gamma_b \cdot c_m = f_b \cdot c$. În soluţii foarte diluate, ambii coeficienţi de activitate devin egali cu unitatea.

În cazul soluţiilor diluate, activitatea ionilor în soluţie poate fi aproximativ înlocuită cu concentraţia lor (molală sau molară), atunci expresia se va scrie în felul următor:

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0_{Me^{z+}/Me} + \frac{0,0591}{z}\lg c(Me^{z+}) \qquad (41).$$

Din ecuaţia (40) se vede că cu cât activitatea (concentraţia) ionilor metalici în soluţie este mai mare şi cu cât metalul este mai nobil (adică cu cât are un caracter chimic mai puţin electropozitiv), cu atât potenţialul de electrod este mai pozitiv.

Potenţialul electrozilor care produc ioni negativi (de exemplu, Cl^-/Cl_2, Pt; I^-/I_2, Pt; OH^-/O_2, Pt) poate fi calculat în mod asemănător, dar semnul termenului al doilea în ecuaţia (40) este negativ, adică:

$$\varphi_{A^{z-}/A} = \varphi^0_{A^{z-}/A} - \frac{RT}{ZF}\ln a(A^{z-}) \qquad (42).$$

Semnul negativ se explică prin faptul, că formarea ionilor negativi (Cl^-, O_2^-, I^- ş.a.) din atomii neutri este un proces de reducere, dar nu de oxidare ca în cazul formării ionilor pozitivi de metal din atomi neutri.

Valoarea potenţialului de electrod a electrozilor reversibili în raport cu anionul, conform ecuaţiei (41), odată cu mărirea activităţii (concentraţiei) anionilor în soluţie devine mai puţin pozitivă.

19. CLASIFICAREA ELECTROZILOR

La baza clasificării electrozilor este bine de folosit structura termodinamică, adică numărul de faze şi tipul reversibilităţii. Tipurile de electrozi:

a) electrozi de tipul întâi care sunt alcătuiţi din două faze şi sunt reversibili în raport cu cationul sau anionul;
b) electrozi de gaz (de tipul întâi), alcătuiţi din trei faze şi reversibili în raport cu cationul sau anionul;
c) electrozi de tipul doi, alcătuiţi din trei faze şi reversibili în raport cu cationul şi anionul;
d) electrozi de tipul trei;
e) electrozi redox, cu forma oxidată şi redusă în una dintre fazele lichide;
f) electrozi ionoselectivi, în special electrodul de sticlă.

19.1. Electrozi de tipul întâi

Electrozii de tipul întâi, reversibili în raport cu cationul, reprezintă o placă metalică, care se află în contact cu soluţia unei sări solubile a acestui metal. La electrozii de tipul întâi se referă electrozii de tipul Me^{z+}/Me, de exemplu: placa de cupru în soluţia de sulfat de cupru Cu^{2+}/Cu, placa de zinc în soluţia de sulfat de zinc Zn^{2+}/Zn, placa de argint în soluţia de nitrat de argint Ag^+/Ag şi alţii. La electrozii de tipul întâi, reversibili în raport cu cationul, se referă şi electrodul de hidrogen, care este electrod de gaz. Aceşti electrozi funcţionează pe baza reacţiei de oxido-reducere de tipul $Me - ze \leftrightarrow Me^{z+}$. Valoarea potenţialului de electrod a electrozilor de tipul întâi se calculează după ecuaţiile (37–41).

Electrozii de tipul întâi sunt şi electrozii reversibili în raport cu anionul. Schema electrochimică a acestor electrozi poate fi reprezentată astfel: A^{z-}/A, de exemplu, Cl^-/Cl_2; OH^-/O_2; Br^-/Br_2; I^-/I_2 şi alţii. Valoarea potenţialului de electrod a electrozilor reversibili în raport cu anionul sa calculează după ecuaţia (42).

Electrozii de amalgam sunt electrozii de tipul întâi, în care unul dintre componenţi este mercurul metalic. Acesta are un caracter nobil şi va funcţiona ca un simplu diluant pentru majoritatea metalelor, potenţialul unui electrod de amalgam va fi:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF}\ln\frac{a(Me^{z+})}{a(Me)}.$$

Aici, spre deosebire de electrozii metalici simpli, activitatea elementului în faza metalică variază, depinzând de concentraţia amalgamului, iar φ va fi influenţat dimpotrivă de concentraţia ionilor din soluţie şi de concentraţia metalului din amalgam.

19.2. Electrozi de gaz

Nu numai metalele, ci şi unele gaze pot produce în condiţii corespunzătoare potenţiale de electrod bine definite. Gazele nu conduc curentul electric. Prin urmare, ele pot fi folosite la confecţionarea electrozilor reversibili numai prin intermediul unui electrod (metal) indiferent, care nu ia parte la procesul de electrod (platina, eventual cărbunele). Metalul poate avea totodată şi rolul de catalizator al procesului de ionizare (de exemplu, platina la electrodul de hidrogen).

Electrodul de hidrogen

Un electrod de gaz reversibil de mare importanţă este electrodul de hidrogen. Acesta este format dintr-o placă de platină platinată (acoperită cu negru de platină) şi cufundată într-o soluţie, care conţine ioni de hidrogen saturată cu hidrogen *(fig.14)*. Hidrogenul care înconjoară platina se dizolvă în funcţie de presiunea hidrogenului în platină şi se descompune în mare parte în atomi ($H_2 \leftrightarrow 2H$). Hidrogenul atomic dizolvat în platină ionizează în mod analogic ca şi metalele ($2H - 2e \leftrightarrow 2H^+$.) şi acest proces determină potenţialul de electrod.

Potenţialul electrodului de hidrogen poate fi calculat uşor cu ajutorul relaţiei lui Nernst:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi^0_{2H^+/H_2} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a^2(H^+)}{P(H_2)} = \varphi^0_{2H^+/H_2} + \frac{RT}{F}\ln a(H^+) - \frac{RT}{F}\ln a\sqrt{P(H_2)} \quad (43),$$

în care: $\varphi^0_{2H^+/H_2}$ este potenţialul standard al electrodului de hidrogen.

Electrodul de hidrogen al cărui potenţial este bine definit şi poate fi determinat exact, este folosit pe o scară foarte largă, pe de o parte, la determinarea concentraţilor ionilor de hidrogen, iar pe de altă parte, ca electrod de referinţă la care se raportează potenţialul celorlalţi electrozi (35.2). În acest scop se foloseşte electrodul standard de hidrogen. Conform convenţiei internaţionale, electrodul de hidrogen a fost acceptat ca electrod standard, potenţialul căruia convenţional la temperatura de 298 K se egalează cu zero ($\varphi^0_{2H^+/H_2} = 0$). Electrodul standard de hidrogen reprezintă o placă de platină platinată şi saturată cu hidrogen gazos la presiunea de 101325 Pa (1 atm), cufundată într-o soluţie de acid (de obicei sulfuric sau clorhidric) în care activitatea ionilor de hidrogen este egală cu 1 mol/kg H_2O *(fig.14)*.

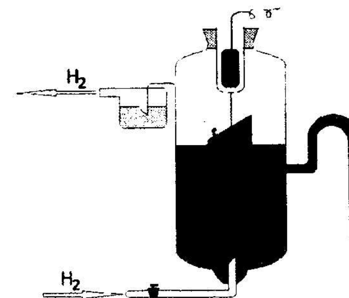


Fig. 14. **Electrodul de hidrogen.**

Schema electrodului de hidrogen standard se scrie în felul următor: $H_2(Pt)\ (P(H_2) = 101325\ Pa)\ /\ H_2SO_4(a(H^+) = 1\ mol/kg\ H_2O)$.

În consecinţă, potenţialul electrodului de hidrogen la presiunea hidrogenului de 1 atm şi temperatura de 298 K este:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \frac{RT}{F}\ln a(H^+) = 0{,}0591 \cdot \lg a(H^+) = -0{,}0591\ pH \quad (44).$$

Electrodul de hidrogen este foarte sensibil faţă de condiţiile în care funcţionează. Pentru a obţine rezultate absolut exacte şi stabile, o mare importanţă are, de exemplu, gradul înalt de puritate al hidrogenului şi starea în care se află suprafaţa platinei. De aceea sunt folosiţi alţi electrozi, pentru care potenţialul în raport cu electrodul standard de hidrogen este bine cunoscut şi care totodată nu sunt atât de capricioşi în lucru *(21.1)*.

Electrodul de clor

În afară de hidrogen se pot folosi la electrozi şi alte gaze. Astfel, la electrodul de clor ($Cl_2(Pt)/Cl^-$) are loc procesul $Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$.

Acest electrod furnizează ioni negativi, deci este reversibil în raport cu anionul de clor şi potenţialul lui depinde de presiunea clorului în faza gazoasă. La temperatura de 298 K poate fi exprimat prin relaţia:

$$\varphi_{2Cl^-/Cl_2} = \varphi^0_{2Cl^-/Cl_2} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a(Cl_2)\cdot P(Cl_2)}{a^2(Cl^-)} = \varphi^0_{2Cl^-/Cl_2} + 0{,}0591 \cdot \lg\sqrt{P(Cl_2)} - 0{,}0591\lg a(Cl^-) \quad (45).$$

Electrodul de oxigen

Schema electrochimică se scrie în felul următor: $O_2(Pt)OH^-$. La electrodul de oxigen, potenţialul este determinat de procesul $O_2 + 2H_2O + 4e \leftrightarrow 4OH^-$ şi potenţialul de electrod la temperatura de 298 K este:

$$\varphi_{OH^-/O_2} = \varphi^0 OH^-/O_2 + \frac{0{,}0591}{4} \lg P(O_2) - 0{,}0591 \cdot \lg a(OH^-) \quad (46),$$

în care $P(O_2)$ este presiunea oxigenului gazos în jurul plăcii de platină. Spre deosebire de electrodul de hidrogen şi de clor, potenţialul electrodului de oxigen nu este reproductibil, ceea ce se poate atribui faptului că platina nu este indiferentă faţă de oxigen, ci pe suprafaţă se formează diferiţi oxizi care se descompun uşor.

Electrozii reversibili se pot confecţiona în mod analogic cu electrozii de gaz şi din elementele cu capacitate de ionizare şi care nu conduc curentul electric, dar se dizolvă în apă. De exemplu, o placă de platină lucioasă, scufundată într-o soluţie de iod (iodură de potasiu), se comportă ca un electrod reversibil de iod, în care potenţialul este determinat de procesul $2I^- = I_2 + 2e$. Astfel, se poate construi şi un electrod de brom.

19.3. Electrozi de tipul doi. Electrozi de referinţă

Anterior, au fost studiaţi electrozii aflaţi în contact cu soluţiile, în care concentraţia ionilor era arbitrară. Aceşti electrozi se numesc *electrozi de tipul întâi.*

Electrozii de tipul doi reprezintă o placă de metal acoperită cu un strat de sare puţin solubilă, care se află în contact cu soluţia unei săruri ce are un anion comun cu sarea puţin solubilă.

Ei se comportă diferit de electrozii de tipul întâi. Electrozii de acest fel se mai numesc *electrozi de referinţă* şi se folosesc adeseori ca electrozi faţă de care se măsoară potenţialul celorlalţi electrozi. Electrozii de tipul doi au două proprietăţi caracteristice: pe de o parte, potenţialul lor este determinat de anion, adică ei se comportă ca electrozi reversibili în raport cu anionul, iar pe de altă parte, sunt puţin polarizabili, adică potenţialul lor de electrod nu variază sub acţiunea unui curent cu intensitate medie.

La electrozii de tipul doi se referă electrodul de calomel $Hg/Hg_2Cl_{2(s)}$, $KCl_{(aq)}$, precum şi electrodul de clorură de argint $Ag/AgCl_{(s)}$, $KCl_{(aq)}$.

Electrodul de calomel

Incomoditatea de a folosi în practică electrodul standard de hidrogen ca electrod de referinţă a dus la crearea unor electrozi mai convenabili, printre care este şi electrodul de calomel. El reprezintă un vas din sticlă, în care se introduce mercur pur şi o placă de platină. Mercurul de la fundul vasului se acoperă cu o pastă obţinută la triturarea calomelului (Hg_2Cl_2) cu câteva picături de mercur pur în prezenţa soluţiei de clorură de potasiu. Peste această pastă se toarnă soluţie de KCl, saturată cu calomel *(fig. 15).*

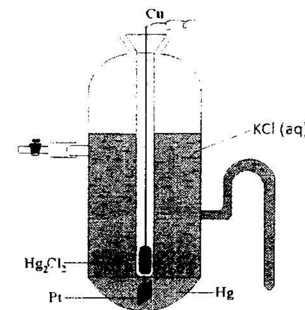


Fig.15. **Electrodul de calomel.**

Electrodul de calomel schematic se reprezintă astfel Hg/Hg_2Cl_2, Cl sau Hg/Hg_2Cl_2, KCl. La el are loc reacţia $Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$, care arată că electrodul de calomel funcţionează reversibil în raport cu cationul şi valoarea potenţialului de electrod la temperatura de 298 K poate fi calculată după relaţia:

$$\varphi_{Cl^-,Hg_2Cl_2/Hg} = \varphi_{cal} = \varphi^0{}_{Hg^{2+}/2Hg} + \frac{0{,}0591}{2} \lg a(Hg_2^{2+}) \quad (47).$$

Activitatea ionilor de H_2^{2+} în soluţia saturată de Hg_2Cl_2 se determină din produsul solubilităţii Hg_2Cl_2, adică $PS(Hg_2Cl_2) = a(Hg_2^{2+}) \cdot a^2(Cl^-)$,

de unde: $$a(Hg_2^{2+}) = \frac{PS(Hg_2Cl_2)}{a^2(Cl^-)} \quad (48).$$

În aşa fel, schimbarea activităţii ionilor de clor provoacă schimbarea activităţii cationului (H_2^{2+}) şi, drept urmare, schimbarea potenţialului electrodului de calomel. Luând în consideraţie expresia (48), ecuaţia (47) se va scrie în felul următor:

$$\varphi_{cal} = \varphi^0{}_{Hg^{2+}/2Hg} + \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{PS(Hg_2Cl_2)}{a^2(Cl^-)} =$$

$$= \varphi^0{}_{Hg^{2+}/2Hg} + \frac{0{,}0591}{2} \lg PS(Hg_2Cl_2) - \frac{0{,}0591}{2} \lg a^2(Cl^-) \quad (49).$$

În această expresie primii doi termeni reprezintă o mărime constantă, numită potențialul standard al electrodului de calomel (când a(Cl^-) = = 1 mol/kg H_2O). În funcție de aceasta, formulă (49), (când a(Cl^-) ≠ ≠1 mol/kg H_2O) va fi următoarea:

$$\varphi_{cal} = \varphi^0{}_{cal} - 0{,}0591 \cdot \lg a(Cl^-) \qquad (50).$$

Valoarea potențialului standard al electrodului de calomel se calculează după ecuația care reiese din expresia (49), cu ajutorul valorii potențialului standard al electrodului de mercur ($\varphi^0{}_{Hg_2^{2+}/Hg}$ = 0,789 V) și valoarea PS(Hg_2Cl_2) = 1,2 · 10^{-18} $(mol/l)^2$ la temperatura de 298 K.

$$\varphi^0{}_{cal} = 0{,}798 + \frac{0{,}0591}{2} \lg 1{,}2 \cdot 10^{-18} = (0{,}0798 + 0{,}0023 - 0{,}5319)\ V = 0{,}268\ V.$$

Prin urmare, ecuația (49) la temperatura de 298 K va fi:

$$\varphi_{cal} = 0{,}268 - 0{,}0591 \cdot \lg a(Cl^-) \qquad (51).$$

Din ecuația (51) se observă, că valoarea potențialului electrodului de calomel este funcție a activității ionilor de clor în soluție.

Cel mai des se folosesc electrozii de calomel, în care concentrația clorurii de potasiu corespunde soluției saturate sau este de 1 și 0,1 mol/l. Valorile potențialelor electrozilor de calomel sunt următoarele:

	298 K	291 K
Hg/Hg_2Cl_2, KCl (saturat)	+0,2415 V	+0,2438 V
Hg/Hg_2Cl_2, KCl (1 mol/l)	+0,2812 V	+0,2845 V
Hg/Hg_2Cl_2, KCl (0,1 mol/l)	+0,3341 V	+0,3369 V

Din cauza că lucrul cu mercurul este dăunător, în ultimii ani se folosește tot mai des electrodul de clorură de argint.

Electrodul de clorură de argint

În calitate de electrod de referință, în afară de electrodul de calomel, în practica de laborator se folosește pe larg și electrodul de clorură de argint. Acest electrod reprezintă o placă de argint electrolitic acoperită cu un strat de clorură de argint și care este introdusă într-o soluție de clorură de potasiu sau de acid clorhidric *(fig 16)*.

Schema electrochimică a electrodului de clorură de argint este Ag/$AgCl_{(s)}$, $KCl_{(aq)}$ sau Ag/AgCl, Cl^-. Reacția ce are loc la electrod AgCl + e = Ag +Cl^-, adică electrodul este reversibil în raport cu ionul

de argint și valoarea potențialului de electrod la temperatura de 298 K poate fi calculată după ecuația:

$$\varphi_{c.a.} = \varphi_{Cl^-,AgCl/Ag} = \varphi^0{}_{Ag^+/Ag} + 0{,}0591 \lg a(Ag^+) \qquad (52).$$

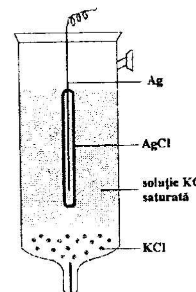


Fig. 16. **Electrodul de clorură de argint.**

Folosind aceleași premise teoretice ca și în cazul studierii electrodului de calomel, este ușor de arătat, că potențialul electrodului de clorură de argint depinde funcțional de activitatea ionilor de Cl^-, ce se exprimă prin corelația:

$$\varphi_{Cl^-,AgCl/Ag} = \varphi^0{}_{Ag^+/Ag} + 0{,}0591 \lg PS(AgCl) - 0{,}0591 \lg a(Cl^-) \qquad (53),$$

în care PS(AgCl) este produsul solubilității clorurii de argint.

Primii doi termeni din ecuația (53) reprezintă o mărime constantă, care se numește potențialul standard al electrodului de clorură de argint ($\varphi_{Cl^-,AgCl/Ag}$), când a(Cl^-) = 1 mol/kg H_2O. Luând în considerație aceasta, ecuație (53), când a(Cl^-) ≠ 1 mol/kg H_2O va fi următoarea:

$$\varphi_{Cl^-,AgCl/Ag} = \varphi^0{}_{Cl^-,AgCl/Ag} - 0{,}0591 \lg a(Cl^-) \qquad (54).$$

Valoarea potențialului standard al electrodului de clorură de argint se calculează după expresia care reiese din ecuația (53), folosind valoarea potențialului standard al electrodului de argint ($\varphi^0{}_{Ag^+/Ag}$ = 0,799 V) și PS(AgCl) = 1,73 · 10^{-10} $(mol/kg\ H_2O)^2$,

$$\varphi^0{}_{Cl^-,AgCl/Ag} = \varphi^0{}_{Ag^+/Ag} + 0{,}0591 \cdot \lg 1{,}73 \cdot 10^{-10} =$$
$$= (0{,}0799 + 0{,}014 - 0{,}591)V = 0{,}222V.$$

Prin urmare, ecuaţia (53), după care se determină potenţialul electrodului de clorură de argint la temperatura de 298 K, poate fi scrisă astfel:

$$\varphi_{Cl^-,AgCl/Ag} = 0{,}222 - 0{,}0591 \cdot \lg a(Cl^-) \qquad (55).$$

Făcând abstracţie de valoarea numerică a ($\varphi^0_{Cl^-,AgCl/Ag}$), ultima expresie a potenţialului de electrod corespunde perfect expresiei potenţialului electrodului reversibil de clor. Potenţialul electrodului de clorură de argint depinde de activitatea (concentraţia) ionilor de clor, la fel ca potenţialul electrodului obişnuit de clor. Valoarea numerică a potenţialului diferă de cea a electrodului obişnuit de clor, deoarece potenţialul standard al electrodului de clor diferă de valoarea $\varphi^0_{Cl^-,AgCl/Ag}$.

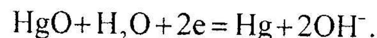
Valorile potenţialelor electrozilor de clorură de argint la temperatura de 293 K în funcţie de concentraţia KCl sunt următoarele:

Ag/AgCl, KCl (saturat)	0,201 V
Ag/AgCl, KCl (1 mol/l)	0,2381 V
Ag/AgCl, KCl (0,1 mol/l)	0,2900 V

Valorile potenţialelor electrozilor de calomel şi de clorură de argint depind de temperatură. În comparaţie cu electrodul de calomel, electrodul de clorură de argint are un coeficient de temperatură mai mic, adică potenţialul lui, într-o măsură mai, mică variază în funcţie de temperatură.

Electrozi de oxid

Dintre electrozii de tipul doi trebuie menţionaţi electrozii de oxid, deoarece potenţialul acestora este determinat de concentraţia ionilor de hidrogen din soluţie şi în anumite condiţii, pot fi folosiţi ca electrozi de hidrogen (de exemplu, la determinări de pH). Astfel, pe electrodul de Hg/HgO are loc reacţia:



$$HgO + H_2O + 2e = Hg + 2OH^-.$$

Potenţialul de electrod depinde direct de activitatea ionilor Hg^{2+}, care depinde de concentraţia ionilor de hidroxid din soluţie din cauza prezenţei HgO solid:



$$HgO + H_2O \leftrightarrow Hg(OH)_2 \leftrightarrow Hg^{2+} + 2OH^-.$$

Conform legii acţiunii maselor în soluţii diluate (adică dacă $c(H_2O)$ poate fi considerată constantă),

$$PS(Hg(OH)_2) = c(Hg^{2+}) \cdot c^2(OH^-) = \frac{c(Hg^{2+}) \cdot K^2(H_2O)}{c^2(H^+)}.$$

în care: K_{H_2O} este produsul ionic al apei.

De aici $c(Hg^{2+}) = \frac{PS(Hg(OH)_2)}{K^2(H_2O)} \cdot c^2(H^+)$.

Potenţialul electrodului de oxid mercuric este dat de relaţia

$$\varphi_{HgO/Hg} = \varphi^\circ_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{RT}{zF} \ln c(Hg^{2+}) = \qquad (56),$$

$$= \varphi^\circ_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{PS(Hg(OH)_2)}{K^2(H_2O)} + \frac{RT}{F} \ln c(H^+) = \varphi'^\circ + \frac{RT}{F} \ln c(H^+)$$

în care suma termenilor independenţi de concentraţie se reprezintă prin φ'°. Prin urmare, potenţialul electrodului de oxid mercuric depinde de concentraţia ionilor de hidrogen, la fel ca cel al electrodului de hidrogen gazos, deci acest electrod poate fi considerat un electrod de hidrogen cu potenţialul standard modificat. Ceilalţi electrozi de oxid se comportă în mod analogic, printre aceştia se numără şi electrodul de Sb_2O_3 (denumit electrod de antimoniu). Electrozii de oxid pot fi folosiţi, bineînţeles, numai în soluţii, în care concentraţia ionilor de hidrogen se găseşte în domeniul de insolubilitate a oxidului.

19.4. Electrozii de tipul trei

Electrozii de tipul trei, care conţin două săruri solide cu anion comun funcţionează în mod analogic cu electrozii de tipul doi şi potenţialul lor este determinat de concentraţia unui cation. Un astfel de electrod este, de exemplu, electrodul Zn/oxalat de Zn, oxalat de Ca, soluţie de sare de Ca^{2+}. Potenţialul acestui electrod este determinat, de fapt, de concentraţia ionilor de zinc:

$$\varphi = \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{zF} \ln c(Zn^{2+}).$$

Datorită produsului de solubilitate al celor două săruri

$c(Zn^{2+}) = \frac{PS(Zn(COO)_2)}{c((COO)_2^{2-})}$ şi $c(COO^{2-})_2 = \frac{PS(Ca(COO)_2)}{c(Ca^{2+})}$. potenţialul de electrod este $\varphi = \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{PS(Zn(COO)_2)}{PS(Ca(COO)_2)} + \frac{RT}{zF}\ln c(Ca^{2+})$

sau $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F}\ln c(Ca^{2+})$,

în care: $\varphi^0 = \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{PS(Zn(COO)_2)}{PS(Ca(COO)_2)}$ (57),

ce cuprinde termenii independenţi de concentraţie ai potenţialului. Acest electrod se comportă ca un electrod reversibil în raport cu ionii de Ca^{2+}. Electrozii de tipul trei se întrebuinţează în cazul metalelor (de exemplu: Ca) cu care nu se poate alcătui un electrod de tipul întâi (din cauza reactivităţii mari a metalului). Trebuie să se menţioneze faptul, că electrozii de tipul trei nu funcţionează perfect şi la determinarea concentraţiilor ionilor, chiar şi într-un domeniu restrâns, pot fi folosiţi numai cu precauţie foarte mare.

19.5. Electrozi redox

Electrod redox se numeşte electrodul, care reprezintă o placă lustruită de metal inert (Pt, Au), introdusă într-o soluţie ce conţine concomitent forma oxidată şi redusă a unuia şi aceluiaşi element (substanţă). Schema electrochimică poate fi reprezentată astfel: Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}; Pt/Sn^{4+}, Sn^{2+}; Pt/MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+ şi alţii.

Metalele inerte (platina, aurul şi altele) au o reţea cristalină rezistentă şi cationii lor nu trec în soluţie. Prin urmare, astfel de metale nu au la suprafaţa de contact metal-soluţie saltul de potenţial caracteristic, de aceea placa de platină (aur) îndeplineşte în aceşti electrozi rolul de conductor al curentului electric, iar în soluţie decurge procesul de oxidoreducere.

Electrozii redox sunt în strânsă legătură cu electrozii simpli de tipul întâi, care constituie, de fapt, o formă specială a electrozilor redox. Electrozii de tipul întâi sunt formaţi, de asemenea, din forma oxidată şi din forma redusă a aceleiaşi substanţe, electrozii care furnizează ioni pozitivi – din forma redusă, iar la electrozii care furnizează ioni negativi, forma oxidată este constituită din atomi neutri, respectiv din molecule neutre. De exemplu, electrodul Fe/Fe^{2+} poate fi considerat drept electrod redox, în care forma redusă este fierul metalic. Din acest exemplu rezul-

tă şi faptul că electrozii metalici de tipul întâi se deosebesc de electrozii redox, luaţi în sensul strict al cuvântului, printr-o activitate (concentraţie) constantă a formei reduse (a metalului solid), în timp ce la electrozii redox ambele forme sunt prezente în concentraţii variabile.

Electrozii Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}; Pt/Sn^{4+}, Sn^{2+} sunt exemple simple de electrozi redox, deoarece potenţialul fiecăruia este determinat de câte un sistem redox reversibil.

Prin sistem redox reversibil se înţelege, de obicei, un sistem care conţine concomitent în concentraţii finite formele oxidată şi redusă a unei substanţe ce poate fi redusă, respectiv oxidată reversibil (de exemplu: $Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$; $Sn^{4+} + 2e \leftrightarrow Sn^{2+}$).

Din experienţa anterioară s-a demonstrat că electrozii redox au un potenţial bine definit, care depinde de cantitatea relativă a formei reduse şi a formei oxidate. Potenţialele care iau naştere la interfaţa plăcii de platină sau aur, introduse în soluţia unui sistem redox reversibil, se numesc *potenţiale redox*.

În general, potenţialul unui electrod redox reversibil poate fi calculat conform ecuaţiei (37):

$$\varphi_{ox/red} = \varphi^0{}_{ox/red} + \frac{RT}{ZF}\ln\frac{a(ox)}{a(red)} \quad (58),$$

în care a(ox), respectiv *a(red)* reprezintă activitatea formei oxidate, respectiv a celei reduse, iar *z* – numărul de electroni ce participă la reacţia de oxido-reducere la electrod.

$\varphi^0{}_{ox/red}$ este potenţialul standard al electrodului redox, respectiv a sistemului redox, adică potenţialul electrodului în cazul când în soluţie activitatea formei oxidate este egală cu cea a formei reduse *(tabelul 4)*.

Tabelul 4

Potenţialul standard al sistemelor redox (la temperatura de 298 K), raportat la electrodul standard de hidrogen

Electrodul	Procesul de electrod	$\varphi^0{}_{ox/red}$, V
Pt/SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, OH^-	$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	-0,58
Pt/Sn^{4+}, Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrow Sn^{2+}$	+,015
Pt/Cu^{2+}, Cu^+	$Cu^+ + e \leftrightarrow Cu^+$	+0,159
$Pt/[Fe(CN)_6]^{3-}$,$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,364

Continuare

Pt/HasO$_4$, H$^+$, HasO$_2$	H$_3$AsO$_4$ + 2H$^+$ + 2e ↔ HasO$_2$ + 2H$_2$O	+0,56
Pt/MnO$_4^-$, MnO$_2$, OH$^-$	MnO$_4^-$ + 2H$_2$O + 3e ↔ MnO$_2$ + 4OH$^-$	+0,60
Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}	Fe^{3+} + e ↔ Fe^{2+}	+0,771
Pt/MnO$_2$, Mn^{2+}, H$^+$	MnO$_2$ + 4H$^+$ + 2e ↔ Mn^{2+} + 2H$_2$O	+1,23
Pt/Cr$_2$O$_7$, H$^+$, Cr^{3+}	Cr$_2$O$_7^{2-}$ + 14H$^+$ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H$_2$O	+1,33
Pt/PbO$_2$, H$^+$, Pb2$^+$	PbO$_2$ + 4H$^+$ + 2e = Pb^{2+} + 2H$_2$O	+1,455
Pt/MnO$_4^-$, H$^+$, Mn$^+$	MnO$_4^-$ + 8H$^+$ + 5e ↔ Mn^{2+} + 4H$_2$O	+1,51
Pt/H$_2$O$_2$, H$^+$	H$_2$O$_2$ + 2H$^+$ + 2e ↔ 2H$_2$O	+1,77
Pt/Co^{3+}, Co^{2+}	Co^{3+} +e ↔ Co^{2+}	+1,95
Pt/Cr$_2$O$_7^{2-}$ + SO$_4^{2-}$	S$_2$O$_8^{2-}$ + 2e = 2SO$_4^{2-}$	+2,01
Pt/ClO$_3$, Cl$^-$, H$^+$	ClO$_3$ + 6H$^+$ + 6e ↔ Cl$^-$ + 3H$_2$O	+1,45
Pt/PbO$_2$, PbSO$_4$, H$^+$	PbO$_2$ + 4H$^+$ + SO$_4^{2-}$ + 2e ↔ PbSO$_4$ + 2H$_2$O	+1,69
Pt/IO$_3^-$, I$_2$, H$^+$	2IO$_3^-$ + 12H$^+$ + 10e ↔ I$_2$ + 6H$_2$O	+1,19

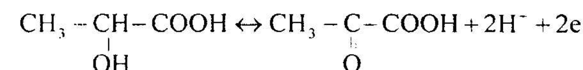
Conform ecuaţiei (37), potenţialul electrodului redox Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+} în care are loc reacţia Fe^{3+} + e ↔ Fe^{2+} este:

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})} \qquad (59)$$

Din expresia (58) rezultă că cu cât concentraţia formei oxidate este mai mare în comparaţie cu cea a formei reduse, cu atât potenţialul aceluiaşi sistem redox este mai pozitiv. Potenţialul standard redox poate fi folosit la caracterizarea cantitativă a capacităţii de reducere, respectiv de oxidare a diferitor sisteme: cu cât potenţialul standard negativ este mai mare, cu atât capacitatea de reducător a sistemului este mai mare şi invers, cu cât potenţialul standard are o valoare pozitivă mai mare, cu atât capacitatea de oxidant a sistemului este mai mare la concentraţii egale. Fiecare sistem acţionează ca un reducător asupra sistemelor care au un potenţial redox pozitiv mai mare şi invers.

Până aici s-au discutat sistemele redox formate din formele cu diferite grade de oxidare (valenţe) ale aceluiaşi ion simplu. Dar şi procesele mai complicate pot duce la potenţiale redox reversibile, unele dintre acestea sunt indicate în *tabelul 4*.

Valoarea potenţialului de oxidoreducere a sistemelor organice şi biologice depinde de concentraţia ionilor de hidrogen. De exemplu, potenţialul redox al sistemului acid lactic/acid piruvic



depinde de raportul dintre formele oxidate şi reduse şi concentraţia ionilor de hidrogen şi la temperatura de 298 K se exprimă prin ecuaţia:

$$\varphi_{ox/red} = \varphi^0_{ox/red} + \frac{0{,}0591}{2}\lg\frac{c(ac.\ piruvic)\cdot c^2(H^+)}{c(ac.\ lactic)} \qquad (60).$$

sau

$$\varphi_{ox/red} = \varphi^0_{ox/red} + \frac{0{,}0591}{2}\lg\frac{c(ac.\ piruvic)}{c(ac.\ lactic)} - 0{,}0591pH \qquad (61).$$

Ecuaţiile (60 şi 61) se numesc ecuaţiile lui Nernst cu transmitere electrono-protonică. În acest caz, potenţialul standard redox $\varphi^0_{ox/red}$ se determină ca potenţialul electrodului în soluţia căruia părţile de masă ale formelor oxidate şi reduse sunt egale cu 50%, iar activitatea (concentraţia) ionilor de hidrogen este 1 mol/l.

Pentru a face caracteristica sistemelor biologice de oxidoreducere se foloseşte valoarea $\varphi'^0_{ox/red}$. Majoritatea reacţiilor biochimice decurg cu scindarea sau alipirea a doi ioni de hidrogen şi doi electroni. Pentru aceste reacţii la pH=7 şi T=298 K (condiţiile apropiate de cele fiziologice), potenţialul redox este:

$$\varphi_{ox/red} = \varphi^0_{ox/red} + \frac{0{,}0591}{2}\lg\frac{c(ox)}{c(red)} - 0{,}0591\cdot 7 \qquad (62)$$

sau

$$\varphi_{ox/red} = \varphi'^0_{ox/red} + \frac{0{,}0591}{2}\lg\frac{c(ox)}{c(red)} \qquad (63),$$

în care: $\varphi'^0_{ox/red} = \varphi^0_{ox/red} - 0{,}414$.

Pentru sistemele biologice, compararea $\varphi'^0_{ox/red}$ pentru diferite sisteme redox are acelaşi sens ca şi compararea $\varphi^0_{ox/red}$ pentru sistemele obişnuite.

19.6. Electrozi de amalgam

Studiul electrozilor formaţi din două sau mai multe metale este important atât din punct de vedere practic, cât şi din punct de vedere teoretic.

Electrozii de amalgam sunt electrozii în care unul dintre componenţi este mercurul metalic. Datorită potenţialului standard puternic pozitiv al mercurului şi caracterului nobil, acesta va funcţiona ca simplu solvent indiferent (diluant) pentru majoritatea metalelor. Potenţialul unui electrod de amalgam va fi:

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0{}_{Me^{z+}/Me} + \frac{RT}{ZF}\ln\frac{a(Me)}{a(Me^{z+})} \qquad (64),$$

unde $\varphi^0{}_{Me^{z+}/Me}$ este potenţialul amalgamului, activitatea căruia este egală cu unitatea în raport cu o soluţie în care activitatea ionilor metalului este egală cu unitatea.

Aici, spre deosebire de electrozii metalici simpli, activitatea elementului în faza metalică variază, depinzând de concentraţia amalgamului, iar $\varphi_{Me^{z+}/Me}$ va fi influenţat de concentraţia ionilor din soluţie şi de concentraţia metalului din amalgam.

19.7. Electrozi indicatori

Electrozii indicatori sunt electrozii, potenţialul cărora depinde de activitatea ionilor de hidrogen în soluţie. De exemplu: electrozii de hidrogen, chinhidronă şi de sticlă.

Electrodul de chinhidronă

Unul dintre cei mai răspândiţi în practică electrozi redox, potenţialul căruia depinde de activitatea ionilor de hidrogen în soluţie, este electrodul de chinhidronă. *Electrodul de chinhidronă (fig. 17)* reprezintă o placă de platină introdusă într-o soluţie de cercetat *(1)*, în care se adaugă o cantitate mică de chinhidronă *(2)*.

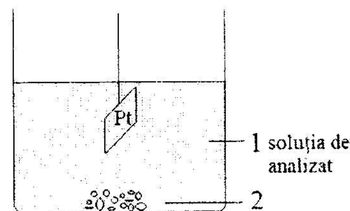


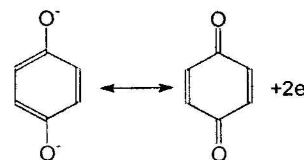
Fig.17. **Electrodul de chinhidronă.**

Schema electrochimică a electrodului de chinhidronă poate fi reprezentată astfel: Pt/ $C_6H_4O_2$, $C_6H_4(OH)_2$, H^+. Chinhidrona reprezintă un

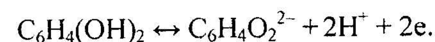
compus echimolecular ce constă din doi compuşi organici – chinonă $C_6H_4O_2$ şi hidrochinonă $C_6H_4(OH)_2$. Solubilitatea în apă a chinhidronei este foarte mică şi constituie 0,005 mol la 1 litru de apă. La dizolvarea în apă a chinhidronei decurge următorul proces: chinhidrona se descompune în chinonă şi hidrochinonă ($C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 \leftrightarrow C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$).

Hidrochinona este un acid slab şi disociază puţin în ioni conform ecuaţiei $C_6H_4(OH)_2 \leftrightarrow C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+$.

La rândul său, ionul de chinonă ce se formează poate să se oxideze în chinonă în cazul cedării electronilor:



Reacţia sumară la electrodul de chinhidronă se reprezintă în felul următor:



$$C_6H_4(OH)_2 \leftrightarrow C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+ + 2e.$$

Conform ecuaţiei lui Nernst, pentru determinarea potenţialului electrodului de chinhidronă,

$$\varphi_{ch.hid.} = \varphi^0{}_{ch.hid.} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a(C_6H_4O_2)\cdot a^2(H^+)}{a(C_6H_4(OH)_2)} \qquad (65),$$

deoarece în soluţia saturată de chinhidronă $a(C_6H_4O_2) = a(C_6H_4(OH)_2)$ şi acceptând $a(H^+) = c(H^+)$, formula (65), la temperatura de 298 K, poate fi scrisă astfel:

$$\varphi_{ch.hid.} = \varphi^0{}_{ch.hid.} + 0{,}0591\lg c(H^+) \qquad (66).$$

Din ecuaţia (66) este clar, că potenţialul electrodului de chinhidronă depinde direct de activitatea (concentraţia) ionilor de hidrogen în soluţie.

În urma măsurărilor practice a fost stabilit, că potenţialul standard al electrodului de chinhidronă, când $a(H^+) = 1$ mol/l, este egal cu 0,699 V la temperatura de 298 K. Astfel:

$$\varphi_{ch.hid} = 0{,}699 - 0{,}0591\,pH \qquad (67).$$

Astfel, potenţialul electrodului de chinhidronă, la fel ca cel al electrodului de hidrogen, depinde de activitatea (concentraţia) ionilor de

hidrogen în soluţie, adică este un electrod de măsurare (indicator) şi poate fi folosit pentru determinarea pH-ului soluţiilor.

Neajunsul electrodului de chinhidronă este că el arată mărimi exacte până la pH≈8. Prezenţa în soluţie a oxidanţilor, reducătorilor şi a unor săruri împiedică măsurările exacte ale pH-lui. Din această cauză, electro-dul de chinhidronă nu se foloseşte la cercetarea lichidelor biologice.

19.8. Electrozi ionoselectivi

În ultimul timp se dezvoltă o nouă direcţie a analizei fizico-chimice – *ionometria*. Problema ei fundamentală este studierea şi elaborarea electrozilor ionoselectivi pentru determinarea diferitor cationi şi anioni. Pentru crearea unor asemenea electrozi se întrebuinţează un şir de substanţe electrochimic active, aşa ca ioniţii solizi şi lichizi, mono- şi policristale, compuşi sintetici membranoactivi, compuşi organici şi alţii, care exercită acţiune selectivă referitor la unii sau alţi ioni.

În funcţie de tipul materialului electrozilor, electrozii ionoselectivi pot fi împărţiţi în:

- solizi;
- lichizi;
- plastifiaţi;
- de gaz;
- de fermentare.

Electrodul ionoselectiv sau cu membrană reprezintă un semielement galvanic, care constă dintr-o membrană ionoselectivă, soluţie internă şi electrodul intern de referinţă, de obicei de clorură de argint. Soluţia internă şl electrodul intern de referinţă la măsurarea forţei electromotoare rămân constante.

Dependenţa potenţialului electrodului ionoselectiv de activitatea ionului ce determină potenţialul este descrisă de formula lui Nernst modificată:

$$\varphi = \varphi^{0} \pm \frac{RT}{zF} \ln a\,(\text{ionului}),$$

în care φ^0 este constanta, care include câteva mărimi constante, printre care şi mărimea caracteristică pentru electrodul dat; z este sarcina ionului ce determină potenţialul.

Semnul termenului al doilea în formulă se determină după semnul ionului determinat.

Electrozii ionoselectivi capătă o importanţă deosebit de mare în medicină şi biologie. Cu ajutorul lor se poate de urmărit schimbarea componenţei ionice a lichidelor biologice în dinamică, de asemenea obţinerea informaţiei despre schimbarea intracelulară a concentraţiei ionilor de Na^+, K^+, Ca^{2+}, Cl^- şi alţii. În prezent, numărul electrozilor ionoselectivi cu selectivitatea bine pronunţată faţă de unii ioni constituie mai mult de douăzeci. Tot aici se referă un număr mare de electrozi fermentativi, care permit cu ajutorul potenţiometriei de a controla conţinutul unor compuşi organici (uree, glucoză şi altele).

În problema controlului impurificării mediului ambiant, un mare rol joacă confecţionarea electrozilor pentru determinarea ionilor de NO_3^-, ClO_4^-, CNS^-, S^{2-}, CN^-, F^-, Pb^{2+}, Cu^{2+} şi alţii.

Concentraţiile accesibile pentru determinarea cu ajutorul electrozilor ionoselectivi constituie de la câţiva mol/l până la 10^{-6} mol/l. Volumul soluţiei necesare pentru analiză poate constitui 0,05–1 ml.

Cel mai răspândit în practică electrod ionoselectiv este electrodul de sticlă, care la rândul său este şi un electrod indicator.

Electrodul de sticlă

Cel mai răspândit în practică în calitate de electrod indicator de pH este electrodul de sticlă. El reprezintă un tub de sticlă *(fig. 18)*, care se termină cu o bulă, ce are grosimea pereţilor de 0,01–0,001 mm şi serveşte drept membrană selectivă pentru ionii de hidrogen.



Fig.18. **Electrodul de sticlă.**

Electrodul de sticlă este confecţionat din sticlă de o anumită calitate, ce posedă o conductibilitate electrică mare. În funcţie de compoziţia membranei de sticlă, electrozii de sticlă reacţionează selectiv la ionii de hidrogen sau la ionii metalelor alcaline (posedă funcţie metalică), în principiu, ei pot fi folosiţi pentru determinarea pH-lui soluţiilor, precum şi pentru determinarea pM-ului ionilor metalelor alcaline. Bila de sticlă se umple cu soluţia de HCl (2) ce are o concentraţie determinată a ionilor de hidrogen H^+ (de obicei 0,1 M soluţie de HCl), în care se introduce electrodul auxiliar 1 (de exemplu, electrodul de clorură de argint). Electrodul intern serveşte drept bornă de ieşire, el conduce reversibil electronii în soluţia internă şi din ea. Potenţialul electrodului intern este stabil (φ_1).

La baza teoriei electrodului de sticlă se află ideea, că pe stratul extern al sticlei, când ea se află în contact cu soluţia studiată, are loc schimbul dintre ionii din componenţa sticlei (Na^+, K^+, Ca^{2+} şi alţii) şi ionii de hidrogen din soluţia externă, care duce la stabilirea echilibrului lui Donan: $M_{st}^+ + H_{sol}^+ \leftrightarrow M_{sol}^+ + H_{st}^+$.

Acest echilibru se stabileşte pe ambele părţi ale membranei de sticlă. Deoarece pe partea internă activitatea ionilor de hidrogen în soluţie este constantă, saltul de potenţial la limita sticlă-soluţie internă (φ_2) este o mărime constantă. De aceea, potenţialul electrodului de sticlă se va determina pe baza proceselor ionice de schimb, care decurg la limita de separaţie sticlă-soluţie studiată.

Între sticlă şi soluţia studiată apare o diferenţă de potenţial, valoarea căreia depinde de activitatea ionilor de hidrogen în soluţia studiată:

$$\varphi_{st} = \varphi^\circ_{st} + 0{,}0591\,\lg a(H^+) = \varphi^\circ_{st} - 0{,}0591\,pH \quad (68).$$

Prin urmare, potenţialul electrodului de sticlă variază cu activitatea ionilor de hidrogen, la fel ca potenţialul electrodului de hidrogen (valoarea lui absolută este natural diferită), electrodul de sticlă poate fi folosit la măsurările pH-ului.

Schematic, electrodul de sticlă poate fi reprezentat astfel:

Electrodul intern Ag/AgCl, Cl^-	Soluţia internă HCl, 0,1 M	Membrana de sticlă	Soluţia studiată
	φ_1	φ_2	φ_3

Avantajul electrodului de sticlă faţă de electrozii de hidrogen şi chinhidronă constă în faptul că este indiferent faţă de substanţele oxidante, reducătoare, precum şi faţă de numeroase substanţe, care au o acţiune otrăvitoare asupra platinei, deci el poate fi folosit la determinarea pH-lui soluţiilor oricăror substanţe chimice într-un diapazon de mărime destul de mare şi, de asemenea, a soluţiilor tulbure şi colorate; în afară de aceasta, în timpul măsurărilor nu introduce substanţe străine în soluţie, iar potenţialul lui se stabileşte foarte repede. Dezavantajele acestui electrod sunt următoarele: este fragil; are o rezistenţă electrică mare; în mediu puternic acid, $pH<1$ şi în mediu alcalin, $pH>12$; potenţialul nu variază liniar cu pH-ul şi depinde şi de ceilalţi ioni din soluţie.

20. PILELE GALVANICE ŞI CLASIFICAREA LOR. FORŢA ELECTROMOTOARE ACESTORA

Pilele galvanice sunt sisteme, care conţin electrozi şi transformă energia chimică în energie electrică. Majoritatea pilelor galvanice sunt formate din electrolit şi metal, dar se pot realiza şi pile numai din electroliţi. Fiecare pilă galvanică se caracterizează prin faptul că în timpul funcţionării ei au loc concomitent, dar separate în spaţiu, procese parţiale, în care se produce un schimb de electroni.

Conferinţa internaţională (Stokholsn, 1953) a hotărât să scrie electrozii cu valoarea potenţialului de electrod mai mică, adică negativă, în partea stângă, iar cei cu valoarea mai mare a potenţialului, adică pozitivă, în partea dreaptă.

De exemplu, pila Jacobi-Daniel poate fi reprezentată astfel (–) $Zn/ZnSO_4//CuSO_4/Cu$ (+) sau după *figura 19.*

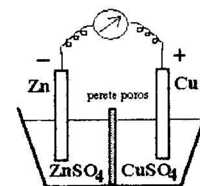


Fig. 19. **Pila Jacobi-Daniel.**

Reacţia ce decurge la electrodul din partea stângă (anod) este de oxidare $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$, iar cea care are loc la electrodul din partea dreaptă (catod) – de reducere $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$. Reacţia sumară ce furnizează curent electric este: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow$ $\rightarrow Zn^{2+} + Cu$.

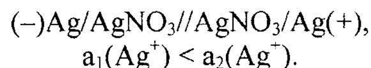
Acest proces chimic, care are loc şi în cazul în care o placă de zinc se introduce într-o soluţie de sulfat de cupru, poate produce curent în pila Jacobi-Daniel datorită faptului că cele două procese elementare constituite din neutralizarea ionilor de cupru şi din ionizarea zincului sunt separate în spaţiu şi electronii cedaţi de zinc pot ajunge la ionii de cupru, trecând numai printr-un conductor metalic. În pila Jacobi-Daniel, atomii de zinc se transformă în ioni de zinc, cedând doi electroni. Aceşti doi electroni trec prin conductorul care leagă cei doi electrozi şi ajung la electrodul de cupru, unde neutralizează ionii de cupru. Se poate constata că în pilele galvanice la polul pozitiv are loc reducerea, iar la polul negativ – oxidarea şi procesul care furnizează energia poate produce curent prin faptul că reducerea şi oxidarea legată de aceasta sunt separate în spaţiu.

Se deosebesc două tipuri de bază ale pilelor galvanice: *pile chimice şi pile de concentraţie.*

Pilele galvanice asemănătoare pilei Jacobi-Daniel, la care cei doi electrozi sunt diferiţi şi curentul este produs de o transformare chimică, se numesc pile chimice. În schimb, în pilele reversibile de concentraţie,

caracterul electrozilor, respectiv al soluţiilor, este identic şi diferă numai concentraţia lor.

De exemplu:



$$(-)Ag/AgNO_3//AgNO_3/Ag(+),$$
$$a_1(Ag^+) < a_2(Ag^+).$$

În continuare, schemele electrochimice ale pilelor galvanice chimice se vor scrie în următoarea ordine: în stânga – electrodul negativ, în dreapta – cel pozitiv, respectând succesivitatea electrolit-metal. Limita de separaţie dintre placa metalică şi soluţie se indică printr-o linie verticală. Dacă soluţia conţine câteva substanţe, atunci ele se enumeră, despărţindu-le prin virgule. Limita de separaţie a două soluţii se înseamnă printr-o linie în prezenţa potenţialului de difuzie sau cu două în lipsa lui.

În timpul funcţionării pilelor galvanice, pe electrozi se formează ioni sau se neutralizează, respectiv sarcina lor se schimbă. La aceste procese se aplică, bineînţeles, în mod riguros, legea lui Faraday, adică o dată cu formarea, respectiv neutralizarea unui mol echivalent de ioni, fiecare pilă galvanică produce o cantitate de electricitate de 96487°C. Valoarea lucrului maxim produs în timpul funcţionării unei pile galvanice depinde însă de forţa electromotoare a pilei.

Forţa electromotoare (f.e.m.) reprezintă diferenţa de potenţial dintre electrozii (adică dintre polii pilei) în stare de echilibru, adică atunci când nu trece curent prin pilă. Cu alte cuvinte, f.e.m. este diferenţa de potenţial dintre electrozi când pila este deschisă sau închisă printr-o rezistenţă infinit de mare. F.e.m. se determină scăzând din valoarea pozitivă a potenţialului de electrod valoarea negativă:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 \qquad (69),$$

în care: φ_2 – valoarea pozitivă a potenţialului de electrod V; φ_1 – valoarea negativă a potenţialului de electrod V.

Pentru pila lui Jacobi-Daniel f.e.m. va fi:

$$E = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}. \qquad (70).$$

Pilele galvanice pot fi reversibile şi ireversibile. *Pilele galvanice* reversibile sunt pilele, în care procesele ce au loc la producerea curentului se desfăşoară cantitativ în sens opus, dacă prin pilă trece în sens contrar o cantitate de electricitate egală cu cea produsă.

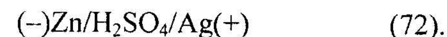
De exemplu, pila Jacobi-Daniel este reversibilă, deoarece la producerea curentului se separă cupru ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$) şi se dizolvă zinc ($Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$). Reacţia sumară ce furnizează curent electric este

$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$, iar sub acţiunea unui curent de sens contrar se dizolvă cupru ($Cu - 2e \rightarrow Cu^{2+}$) şi se separă zinc ($Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$) adică se petrece reacţia inversă $Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+}$. La pilele ireversibile, procesele care produc curentul nu se desfăşoară în sens contrar sub acţiunea unui curent de sens opus, pe electrozi au loc alte procese. O pilă ireversibilă este, de exemplu, pila alcătuită din placa de zinc introdusă într-o soluţie de sulfat de cupru şi o placă de cupru introdusă în soluţia de sulfat de cupru:



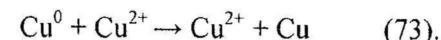
$$(-)Zn/CuSO_4//CuSO_4/Cu(+) \qquad (71)$$

sau pila Volta



$$(-)Zn/H_2SO_4/Ag(+) \qquad (72).$$

La funcţionarea primei pile galvanice, procesele se petrec ca şi în pila galvanică Jacobi-Daniel, iar la acţiunea unui curent de sens contrar se dizolvă cupru ($Cu - 2e \rightarrow Cu^{2+}$) şi pe placa de zinc se depune cupru ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$), astfel are loc reacţia sumară:



$$Cu^0 + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Cu \qquad (73).$$

La funcţionarea pilei lui Volta, zincul trece în soluţie ($Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$), iar pe electrodul de argint se degajă hidrogen ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$), astfel are loc reacţia sumară $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$. Sub acţiunea unui curent de sens contrar, pe placa de zinc se degajă hidrogenul ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$), iar argintul trece în soluţie ($2Ag - 2e \rightarrow Ag^+$), adică are loc reacţia sumară $2H^+ + 2Ag \rightarrow H_2 + 2Ag$. Forţa electromotoare nu este bine definită.

În timpul funcţionării pilei galvanice Jacobi-Daniel se petrec variaţii de concentraţie, care au loc în jurul electrozilor, fapt ce duce la fenomenul numit *polarizarea de concentraţie*. Datorită acestor variaţii de concentraţii electrodul pozitiv devine negativ, iar electrodul negativ devine pozitiv. Astfel, în timpul funcţionării pilei Jacobi-Daniel, pe electrodul de cupru se depun ioni de cupru din soluţie, soluţia se diluează şi electrodul devine negativ. În schimb, pe electrodul negativ de zinc trec ioni de zinc în soluţie. Astfel, concentraţia acestora creşte şi electrodul devine pozitiv. Potenţialele celor doi electrozi se apropie unul de celălalt, iar f.e.m. scade. Micşorarea f.e.m. datorită polarizării de concentraţie nu atinge, de obicei, valori însemnate, deoarece chiar dacă în jurul electrozilor concentraţia scade sau se măreşte de zece ori, potenţialul de electrod variază numai cu 0,0591/2 volţi.

Pilele galvanice, la rândul său, se împart în pile simple şi compuse. Pilele în care soluţia de electrolit este comună pentru ambii electrozi sunt numite *pile fără transport* sau *circuite electrochimice simple*.

În pilele simple, un electrod (o semipilă) este reversibil în raport cu cationul, iar al doilea – în raport cu anionul. Cel mai simplu exemplu poate servi pila galvanică compusă din electrodul cu hidrogen şi electrodul de clorură de argint, care se află în soluţia de HCl: $H_2(Pt)/HCl$, $AgCl/Ag$. Electrodul de hidrogen este reversibil în raport cu ionii de hidrogen, adică potenţialul lui depinde de activitatea cationului de hidrogen H^+, iar cel de clorură de argint – în raport cu ionii de clor Cl^-.

Pilele chimice compuse (pila cu transport) au o limită de separare între soluţii, de exemplu pila Jacobi-Daniel şi altele.

21. CALCULUL FORŢEI ELECTROMOTOARE CU AJUTORUL CONSTANTEI DE ECHILIBRU ŞI VARIAŢIA EI CU CONCENTRAŢIA

Pilele galvanice produc lucru maxim când procesul producător de curent decurge reversibil, deoarece la temperatura constantă lucrul reversibil al oricărui proces este determinat univoc de starea iniţială şi de cea finală, independent de calea parcursă de proces. Procesul generator de curent din pilă produce un lucru reversibil, egal cu cel pe care l-ar produce dacă ar fi decurs după orice altă cale reversibilă. La pilele galvanice, starea iniţială şi starea finală sunt determinate de compoziţia electrozilor şi a electrolitului (de exemplu, în pila Jacobi-Daniel, starea iniţială constă din zinc metalic şi soluţie de $CuSO_4$ de concentraţia dată, iar starea finală – din cupru metalic şi soluţie de $ZnSO_4$ de concentraţia dată).

Dacă în procesul de lucru al pilei galvanice mol echivalent de substanţă se transformă, atunci prin conductor vor trece zF coulombi sarcini electrice ($z \cdot e \cdot N_A$), iar lucrul electric reversibil la temperatura şi presiunea constantă va fi produsul dintre cantitatea de electricitate şi forţa electromotoare, care este o măsură a afinităţii procesului generator de curent

$$A = -\Delta G = zFE \qquad (74),$$

în care z este numărul de electroni, care participă în reacţia de oxidoreducere pe electrod sau în cazul dat este sarcina ionilor de metal.

Afinitatea unei reacţii se poate determina direct prin măsurarea f.e.m. a pilei, în care procesul de oxidare s-a izolat de cel de reducere. Această determinare a afinităţii este singura metodă directă pe care o cunoaştem.

În general, dacă la funcţionarea pilei galvanice se petrece reacţia redox



$$dD + hD \leftrightarrow mM + nN \qquad (75),$$

lucrul pe care îl poate efectua reacţia conform ecuaţiei izotermei van't-Hoff va fi:

$$A = -\Delta G = RT\ln K_a - RT\ln\frac{a^m(M)\cdot a^n(N)}{a^d(D)\cdot a^h(H)} \qquad (76),$$

în care K_a este constanta de echilibru a procesului (75). Menţionăm însă faptul că în conformitate cu tema18 trebuie să se ia în consideraţie numai activitatea substanţelor aflate în soluţie, adică a ionilor. Înlocuind ΔG cu $-zFE$, se obţine, în cazul general, prin împărţire cu zF:

$$E = \frac{RT}{zF}\ln K_a - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a^m(M)\cdot a^n(N)}{a^d(D)\cdot a^h(H)} \qquad (77).$$

În cazul pilei galvanice Jacobi-Daniel în care se petrece reacţia $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ (*tema 25*), ecuaţia (77) se va scrie în felul următor:

$$E = \frac{RT}{zF}\ln K_a - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})}$$

sau

$$E = \frac{RT}{zF}\ln K_a + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a(Cu^{2+})}{a(Zn^{2+})} \qquad (78).$$

În conformitate cu ecuaţiile (77 şi 78), f.e.m. depinde, pe de o parte, de natura chimică a procesului (K_a), iar pe de altă parte, de activitatea substanţelor participante şi poate fi separată deci în doi termeni. Notând prin E^0 termenul independent de concentraţie

$$E^\circ = \frac{RT}{zF}\ln K_a = \frac{0{,}0591}{z}\lg K_a \qquad (79),$$

valoarea E^0, la temperatura de 298 K, reprezintă f.e.m. standard a pilei şi corespunde lucrului standard al proceselor chimice, respectiv afini-

tății lor standarde. Ținând cont de ecuațiile (77 și 78), forța electromotoare standard este f.e.m. a unei pile la temperatura de 298 K, în care activitățile tuturor substanțelor participante sunt egale cu o unitate ($a = \gamma \cdot c = 1$). La temperatura standard (298 K), ecuațiile (77 și 78) se scriu:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{z} \lg \frac{a^m(M) \cdot a^n(N)}{a^d(D) \cdot a^h(H)} \qquad (80)$$

și

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{z} \lg \frac{a(Cu^{2+})}{a(Zn^{2+})} \qquad (81).$$

În locul activităților se poate introduce produsul dintre concentrație și coeficientul de activitate (*tema 18*).

Ecuațiile (80) și (81) au importanță fundamentală pentru electrochimie și pot fi folosite la determinarea eficientă și exactă a constantelor de echilibru ale proceselor chimice, măsurând f.e.m. a pilei galvanice corespunzătoare, mai ales la procesele a căror constantă de echilibru nu poate fi determinată printr-o altă metodă sau a căror determinare este foarte dificilă. Pe de altă parte, f.e.m. se poate calcula din valoarea constantei de echilibru a procesului generator de curent, ceea ce permite stabilirea potențialelor de electrod care nu pot fi determinate exact.

22. FORȚA ELECTROMOTOARE ȘI ENTALPIA DE REACȚIE VARIAȚIA F.E.M. CU TEMPERATURA

Pilele galvanice produc energia electrică datorită proceselor care au loc în ele. Prin urmare, f.e.m., ca o măsură a lucrului reversibil, este în strânsă legătură cu entalpia de reacție a procesului ce produce curent. Această reacție poate fi dedusă cel mai simplu din ecuația lui Gibbs șă Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H + T\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \qquad (82);$$

deoarece conform ecuației (74) $\Delta G = -zFE$ și $\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -zF\frac{\partial E}{\partial T}$,

ecuația (82) devine: $-zFE = \Delta H - zFT\frac{\partial E}{\partial T}$.

Deci, $E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\frac{\partial E}{\partial T}$ (83).

Această ecuație stabilește o relație între f.e.m. a pilei galvanice și entalpia de reacție (ΔH) a procesului generator de curent.

Ecuația (83), care de fapt reiese din combinarea principiului întâi și al doilea al termodinamicii, are o importanță deosebită, deoarece permite verificarea acestor două principii cu ajutorul unor mărimi care pot fi măsurate experimental ușor (entalpia de reacție și f.e.m). În afară de aceasta, cu ajutorul ei se poate calcula variația f.e.m. cu temperatura, folosind entalpia de reacție. Deoarece f.e.m. poate fi măsurată exact, entalpia de reacție a numeroaselor procese poate fi determinată mai exact cu ajutorul ecuației (83), decât prin măsurări calorimetrice directe.

Din ecuația (83) reiese, că variația entalpiei proceselor chimice (căldura de reacție) nu poate fi transformată complet în lucru util, o parte din aceasta se degajă (sau se absoarbe) sub formă de căldură și în procesele care decurg reversibil.

Dacă f.e.m. a pilei este independentă de temperatură, adică $\frac{\partial E}{\partial T} = 0$ în conformitate cu ecuația (83) $zFE = -\Delta H$ (funcționând reversibil), pila produce o cantitate de lucru egală cu scăderea conținutului caloric al sistemului.

Dacă în pilele galvanice f.e.m. se mărește odată cu creșterea temperaturii, adică $\frac{\partial E}{\partial T} > 0$, atunci aceste pile produc o cantitate de lucru maxim util mai mare decât cantitatea ce ar corespunde conținutului caloric al sistemului. Energia suplimentară provine firește din mediul înconjurător, adică ele se răcesc în timpul funcționării.

Dacă coeficientul de temperatură este negativ $\frac{\partial E}{\partial T} < 0$, adică f.e.m. scade odată cu creșterea temperaturii, atunci pilele produc o cantitate de lucru maxim util mai mic decât cantitatea ce ar corespunde conținutului caloric al sistemului, deci ele cedează mediului înconjurător o cantitate de căldură (cu alte cuvinte, aceste pile se încălzesc în timpul funcționării).

23. MĂSURAREA FORŢEI ELECTROMOTOARE A UNEI PILE PILA NORMALĂ WESTON

În timpul funcţionării pilei galvanice, f.e.m. nu se menţine constantă din cauza variaţiei concentraţiei soluţiilor etc. De aceea, măsurările exacte ale f.e.m. trebuie efectuate la o trecere minimă a curentului. În acest caz, pentru a efectua măsurarea este potrivită metoda de compensaţie (metoda Poggendorf), care permite să se determine f.e.m. a pilei galvanice prin măsurarea diferenţei de potenţial în condi-ţiile de funcţionare reversibilă a elementului. Schema principială a dispozitivului de măsurare a f.e.m. prin compensare este prezentată în *fig. 20.*

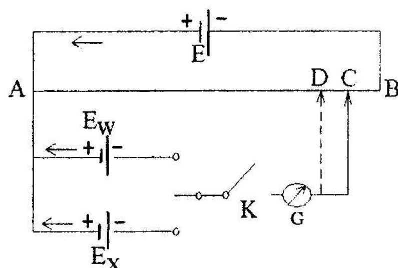


Fig. 20. **Schema montajului Poggendorf.**

Sursa de curent cu f.e.m. cunoscută. De exemplu, un acumulator este închis prin firul potenţiometric AB. Firul este omogen şi calibrat, din platină sau din platină-iridiu şi reprezintă singura rezistenţă efectivă din montaj (~ 10000 Ω), celelalte fire (firele de legătură) fiind suficient de groase pentru ca rezistenţa lor să fie neglijabilă. Firul este întins dea lungul unei scări. În circuitul lateral sunt conectate consecutiv pila de cercetat E_x sau pila normală Weston E_w (direcţia curentului de la ele este opusă direcţiei curentului de la acumulator) şi galvanometrul sensibil G. Prin deplasarea contactului mobil se alege o astfel de poziţie a acestuia, încât acul galvanometrului să indice zero, adică la circuit lipseşte curent. Mai întâi se petrec măsurările pentru pila cercetată, apoi pentru pila normală Weston. Presupunem că pentru pila E_x pe firul potenţiometric se determină punctul D, când în circuitul AEBE$_x$ lipseşte curent, adică galvanometrul ne indică zero. Atunci f.e.m. a pilei galvanice cercetate E_x este egală cu scăderea de tensiune pe porţiunea AD. În punctul de compensare D se respectă relaţia:

$$\frac{E}{AB} = \frac{E_x}{AD} \quad (84).$$

Pentru pila normală Weston presupunea că galvanometrul ne indică zero la punctul C, în care se respectă relaţia:

$$\frac{E}{AB} = \frac{E_w}{AC} \quad (85).$$

Egalând părţile drepte ale relaţiilor (84) şi (85), obţinem:

$$\frac{E_x}{AD} = \frac{E_w}{AC} \quad \text{sau} \quad E_x = E_w \frac{AD}{AC} \quad (86).$$

Pilele normale ale căror f.e.m. este perfect reproductibilă şi care datorită acestui fapt se folosesc ca etaloane la măsurările f.e.m. sunt formate din electrozi de tipul doi. Electrozii de tipul doi corespund bine acestui scop, în special, datorită proprietăţii lor de a nu se polariza un timp mai îndelungat sub acţiunea unor curenţi slabi; astfel f.e.m. a pilei normale se menţine la o valoare constantă. În prezent, se foloseşte aproape exclusiv pila normală Weston *(fig. 21).*

(–)Hg + 12% Cd/CdSO$_4$ · 8/3 H$_2$O / CdSO$_4$ / CdSO$_4$ · 8/3H$_2$O, HgSO$_4$ / Hg (+)

solid sol. saturată solid solid

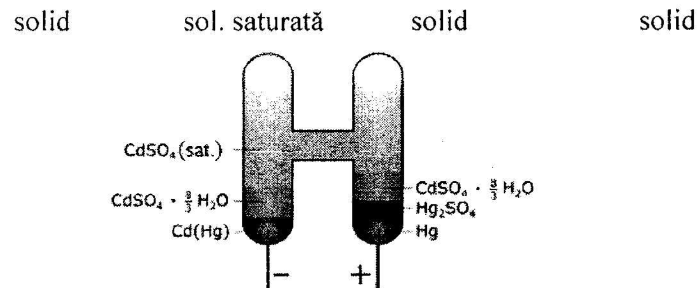


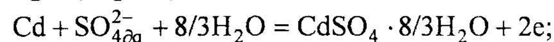
Fig. 21. **Pila normală Weston.**

Electrodul negativ prezintă un amalgam de cadmiu introdus într-o soluţie de sulfat de cadmiu, saturată în raport cu cristalohidratul $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ şi aflată la atingere permanentă cu aceasta; electrodul pozitiv reprezintă o pastă de mercur şi Hg_2SO_4 introdusă în aceeaşi soluţie, saturată în raport cu $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$. Pentru asigurarea unui contact mai bun cu borna de intrare, sub pastă se introduce puţin mercur.

Electrodul pozitiv în acest element este asemănător celui de calomel, însă funcţionează reversibil nu în raport cu ionii de Cl^-, ci în raport cu ionii de SO_4^{2-}. Electrodul negativ face parte din electrozii de amalgam.

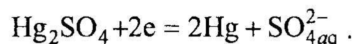
La electrozii pilei normale Weston se petrec următoarele reacţii de electrod:

– la stângul (negativ) – oxidarea



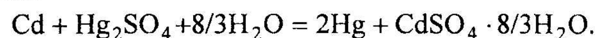
$$Cd + SO_{4aq}^{2-} + 8/3H_2O = CdSO_4 \cdot 8/3H_2O + 2e;$$

– la dreptul (pozitiv) – reducerea



$$Hg_2SO_4 + 2e = 2Hg + SO_{4aq}^{2-}.$$

În aşa fel, reacţia sumară ce se petrece în pila Weston se scrie în felul următor:



$$Cd + Hg_2SO_4 + 8/3H_2O = 2Hg + CdSO_4 \cdot 8/3H_2O.$$

F.e.m. a acestei pile la temperatura camerei (293 K) este de 1,0183 V şi variaţia ei în funcţie de temperatură este foarte mică (scade cu 0,000005 V la creşterea temperaturii cu un grad).

24. DETERMINAREA POTENŢIALELOR DE ELECTROD

Pentru determinarea potenţialului unui electrod se alcătuieşte pila din electrodul la care se identifică potenţialul şi un electrod de referinţă (electrodul standard de hidrogen, electrodul de calomel sau electrodul de clorură de argint) şi se foloseşte metoda de compensare a f.e.m. descrisă mai sus. De exemplu, pentru determinarea potenţialului electrodului de zinc alcătuim pila din electrodul de clorură de argint şi electrodul de zinc $Zn/ZnSO_4//KCl//KCl$, $AgCl/Ag$.

F.e.m., conform ecuaţiei (73), este:

$$E_x = \varphi_{Cl^-,AgCl/Ag} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn} \qquad (87),$$

de unde valoarea potenţialului electrodului de zinc va fi:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Cl^-,AgCl/Ag} - E_x \qquad (88).$$

Analogic, se determină potenţialele standard ale electrozilor *(vezi tabelul 5).*

Tabelul 5

Potenţialul standard al unor electrozi, raportat la electrodul standard de hidrogen (la temperatura de 298 K)

Electrodul	φ^0, V	Electrodul	φ^0, V
Li^+/Li	-3,14	Cd^{2+}/Cd	-0,403
Cs^+/Cs	-2,923	Ni^{2+}/Ni	-0,228
Rb^+/Rb	-2,294	Co^{2+}/Co	-0,29
K^+/K	-2,923	Sn^{2+}/Sn	-0,140
Ba^{2+}/Ba	-2,91	Pb^{2+}/Pb	-0,126
Ca^+/Ca	-2,79	Fe^{3+}/Fe	-0,058
Na^+/Na	-2,713	$2H_2^+/H_2$	0,00
Mg^{2+}/Mg	-2,37	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Al^{3+}/Al	-1,66	Cu^{2+}/Cu	+0,337
Mn^{2+}/Mn	-1,17	$Hg_2^{2+}/2Hg$	+0,792
Cr^{2+}/Cr	-0,91	Hg^{2+}/Hg	+0,850
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Ag^+/Ag	+0,799
Cr^{3+}/Cr	-0,74	–	–
Fe^{2+}/Fe	-0,473	–	–

Electrozii de amalgam permit să se determine potenţialele standard ale unor electrozi, care din cauza reacţiei cu apa nu pot fi măsurate direct. Astfel, pentru determinarea potenţialului standard al potasiului trebuie să se identifice f.e.m. a două pile galvanice, dintre care una este formată cu o soluţie neapoasă, cu care potasiul nu reacţionează. De exemplu:



K/soluţie de KI în etilamină/Kc(K) (Hg) (89),



(Hg)K/soluţie apoasă de KCl, AgCl /Ag (90),

c(K) (de fapt şi amalgamul de potasiu descompune apa, dar mult mai lent decât potasiul pur); deci, cu suprafaţa de amalgam reînnoită permanent prin curgerea amalgamului, pot fi efectuate măsurări exacte. Pila (90) este o pilă de concentraţie de potasiu metalic, a cărei f.e.m. este în funcţie de electrolit.

Dacă în cele două pile concentraţia amalgamului de potasiu este identică, suma f.e.m. ale acestor două pile formează f.e.m. a pilei următoare (a cărei f.e.m. nu poate fi măsurată direct).



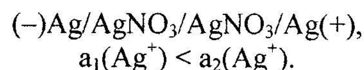
K / soluţie apoasă de KCl, AgCl/Ag (91)

Cunoscând coeficientul mediu de activitate al lui KCl şi potenţialul standard al electrodului Ag/AgCl, din f.e.m. a acestei pile se poate calcula potenţialul standard al potasiului în raport cu o soluţie apoasă.

25. PILELE DE CONCENTRAŢIE

Pilele galvanice ale căror electrozi sunt identici şi la care diferă numai concentraţia soluţiei de electrolit din jurul celor doi electrozi se numesc *pile de concentraţie*.

De exemplu, pila alcătuită din doi electrozi de argint:



$$(-)Ag/AgNO_3/AgNO_3/Ag(+),$$
$$a_1(Ag^+) < a_2(Ag^+).$$

În timpul funcţionării pilei de concentraţie, placa de metal introdusă în soluţia mai diluată se dizolvă sub formă de ioni $Ag - 1\,e \rightarrow Ag_{(1)}^+$ în urma procesului de oxidare, iar din soluţia mai concentrată, ionii se depun pe placa de argint $Ag_{(2)}^+ + 1e \rightarrow Ag$ (procesul de reducere) şi masa plăcii se măreşte.

Procesul generator de curent este trecerea ionilor de argint din soluţia cu activitatea mai mare $a_2(Ag^+)$ în soluţia cu activitatea mai mică $a_1(Ag^+)$, adică $Ag_{(2)}^+ \rightarrow Ag_{(1)}^+$.

Se consideră că pila de concentraţie funcţionează reversibil la temperatură constantă, deoarece la trecerea curentului din exterior în sens contrar, procesul se inversează, adică $Ag_{(2)}^+ \rightarrow Ag_{(1)}^+$.

Dacă electrodul furnizează ioni pozitivi (electrod metalic), electrodul introdus în soluţia mai concentrată este polul pozitiv al pilei de concentraţie, iar dacă electrodul furnizează ioni negativi, polul pozitiv este electrodul introdus în soluţia mai diluată.

La pilele de concentraţie, constanta de echilibru este egală cu o unitate, deoarece la atingerea echilibrului concentraţiile se egalează, atunci, conform ecuaţiei (77),

$$E = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2(Ag^+)}{a_1(Ag^+)} = \frac{RT}{zF}\ln\frac{c_2(Ag^+)\cdot\gamma_2(Ag^+)}{c_1(Ag^+)\cdot\gamma_1(Ag^+)} \qquad (92),$$

în care γ este coeficientul de activitate individual al ionului în raport cu care este reversibil electrodul.

În principiu, f.e.m. a unei pile de concentraţie poate fi calculată şi din potenţialele de electrod. Efectuând calculele conform ecuaţiei (73), făcând abstracţie de potenţialul de difuziune, se obţine:

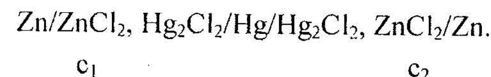
$$E = \varphi^\circ_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{zF}\ln a_2(Ag^+) - \varphi^\circ_{Ag^+/Ag} - \frac{RT}{zF}\ln a_1(Ag^+) =$$
$$= \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2(Ag^+)}{a_1(Ag^+)} \qquad (93)$$

Luând în consideraţie potenţialul de difuziune, ecuaţia (93) poate fi scrisă în felul următor:

$$E_{tot} = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2(Ag^+)}{a_1(Ag^+)} + \varphi_{dif} \qquad (94).$$

Pilele de concentraţie au o importanţă practică mare, deoarece sunt adecvate pentru determinarea activităţilor, respectiv la determinarea concentraţiilor ionice necunoscute. Dacă într-o pilă de concentraţie activitatea uneia dintre soluţii este cunoscută, iar a celeilalte este necunoscută, activitatea acesteia poate fi calculată prin determinarea experimentală a f.e.m. a pilei. **Dacă presupunem că $\gamma = 1$ sau dacă cunoaştem coeficientul de activitate, se poate calcula concentraţia ionică a soluţiei necunoscute.** Pilele de concentraţie se folosesc pe scară largă mai ales la determinarea concentraţiei ionilor de hidrogen, deoarece cunoaşterea concentraţiei ionilor de hidrogen în diferite soluţii reale şi coloidale este importantă atât din punct de vedere teoretic, cât şi din punct de vedere practic.

În afară de pilele de concentraţie simple cu transport se pot alcătui şi pile de concentraţie fără transport, dacă se poate realiza un electrod reversibil atât în raport cu anionul, cât şi în raport cu cationul. În aceste cazuri se pot construi pile de concentraţie duble, lipsite de potenţial de difuziune. O astfel de pilă dublă este, de exemplu, următoarea:

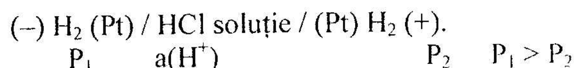


$$Zn/ZnCl_2,\ Hg_2Cl_2/Hg/Hg_2Cl_2,\ ZnCl_2/Zn.$$
$$c_1 \qquad\qquad c_2$$

Soluţiile de clorură de zinc sunt saturate în ambele părţi cu clorură de mercur (prezentă şi în stare solidă). Această pilă dublă se deosebeşte de pila de concentraţie obişnuită corespunzătoare prin faptul că soluţiile de clorură de zinc de diferite concentraţii nu intră în contant direct, ci sunt despărţite prin mercur metalic. Din această cauză procesele care au

loc în pilă în timpul producerii curentului se schimbă, deoarece ionii nu pot migra între cele două soluţii şi astfel nu poate apărea niciun potenţial de difuziune.

Înlăturarea potenţialului de difuziune este posibilă în pilele fără transport. Aceasta se realizează eliminând interfaza soluţie-soluţie prin folosirea unui singur electrolit. Astfel, pila de hidrogen este:



(–) H_2 (Pt) / HCl soluţie / (Pt) H_2 (+).
P_1 $a(H^+)$ P_2 $P_1 > P_2$

F.e.m. a acestei pile poate fi calculată din diferenţa potenţialelor celor doi electrozi. Drept pol pozitiv va funcţiona cel ce are $\sqrt{P(H_2)}$ din expresia (43) mai mică şi drept pol negativ – cel cu presiunea mai mare. Forţa electromotoare este:

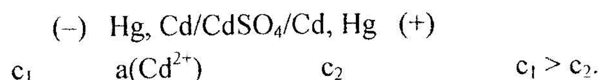
$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{F}\ln\frac{a(H^+)}{\sqrt{P_2(H_2)}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a(H^+)}{\sqrt{P_1(H_2)}} \qquad (95).$$

Când activitatea ionilor de hidrogen este aceeaşi,

$$E = \frac{RT}{F}\ln\frac{\sqrt{P_1(H_2)}}{\sqrt{P_2(H_2)}} = \frac{RT}{2F}\ln\frac{P_1(H_2)}{P_2(H_2)} \qquad (96).$$

Procesul generator de lucru electric este scăderea presiunii de la P_1 la P_2, adică destinderea gazului.

De asemenea, se pot realiza pile, cu un singur electrolit, asociind doi electrozi de amalgam de concentraţie diferită a amalgamului (pile de amalgam):



(–) Hg, Cd/$CdSO_4$/Cd, Hg (+)
c_1 $a(Cd^{2+})$ c_2 $c_1 > c_2$.

Activitatea ionilor de Cd^{2+} este iarăşi aceeaşi la ambii electrozi, astfel f.e.m. va fi:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \varphi^\circ + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a(Cd^{2+})}{c_1(Cd)} - \varphi^\circ + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a(Cd^{2+})}{c_2(Cd)},$$

după reduceri şi simplificări

$$E = \frac{RT}{2F}\ln\frac{c_1(Cd)}{c_2(Cd)} \qquad (97).$$

26. F.E.M. TOTALĂ A PILELOR DE CONCENTRAŢIE CU TRANSPORT

În timpul funcţionării pilei de concentraţie simple cu transport, la trecerea prin ea a unui faraday (96500 C) în soluţia cu concentraţia mai mică a lui $AgNO_3$ s-a dizolvat un mol echivalent de Ag (*fig. 22*) (ţinând cont că în pilă curentul trece din soluţia mai diluată în soluţia mai concentrată). N_+ mol echivalenţi de Ag^+ migrează din soluţia mai diluată în soluţia mai concentrată, iar n_- mol echivalenţi de NO_3^- care neutralizează $1 - n_+ = n_-$ mol echivalenţi Ag^+, din numărul acestora care au trecut în soluţie la dizolvarea plăcii de Ag trec din soluţia mai concentrată în soluţia mai diluată. În soluţia mai diluată, cantitatea de electrolit a crescut cu n_- mol echivalenţi de $AgNO_3$, cantitatea n_+ mol echivalenţi de Ag^+ care au migrat din soluţia mai diluată s-a depus pe electrodul drept, pe lângă acestea s-au depus şi cei n_- mol echivalenţi de Ag^+; partenerii celor n_- mol echivalenţi de NO_3^- care au migrat în soluţia mai diluată.

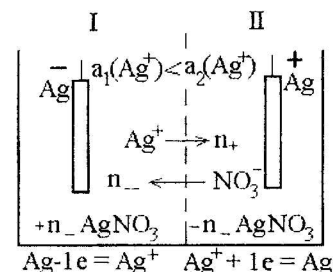
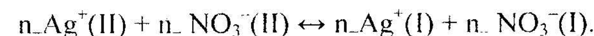


Fig. 22. **Transportul ionic într-o pilă de concentraţie.**

Prin urmare, cantitatea de electrolit în soluţia mai concentrată s-a micşorat cu n_- mol echivalenţi de $AgNO_3$, iar cantitatea de Ag^+ care s-a depus pe electrodul drept este $n_- + n_+ = 1$ mol echivalent. În sumă, din soluţia mai concentrată (II) în soluţia mai diluată (I) au trecut n_+ mol echivalenţi de Ag^+ şi n_- mol echivalenţi de NO_3^-:



$$n_-Ag^+(II) + n_-NO_3^-(II) \leftrightarrow n_-Ag^+(I) + n_-NO_3^-(I).$$

La transportarea a n_+ ioni de Ag^+ din soluţia mai diluată în soluţia mai concentrată se cheltuie următorul lucru:

$$A_1 = -n_+RT\ln\frac{a_2(Ag^+)}{a_1(Ag^+)} \qquad (a).$$

Concomitent, n_- ioni de NO_3^- au migrat din soluţia mai concentrată în soluţia mai diluată şi au efectuat următorul lucru:

$$A_2 = n_- RT \ln \frac{a_2(Ag^+)}{a_1(Ag^+)} \quad \text{(b).}$$

Lucrul sumar de difuzie al ionilor va fi:

$$A = A_1 + A_2 = (n_- - n_+)RT \ln \frac{a_2(Ag^+)}{a_1(Ag^+)} = z F \varphi_{dif},$$

în care φ_{dif} este potenţialul de difuziune, adică diferenţa de potenţial la suprafaţa de separaţie dintre aceste două soluţii.

De unde:

$$\varphi_{dif} = (n_- - n_+) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2(Ag^+)}{a_1(Ag^+)} \quad (98).$$

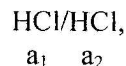
Luând în consideraţie ecuaţia (25) care exprimă relaţia dintre numerele de transport şi vitezele de migrare:

$$n_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \qquad n_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-},$$

obţinem:

$$\varphi_{dif} = \frac{\lambda_- + \lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2(Ag^+)}{a_1(Ag^+)} \quad (99).$$

În cazul examinat, ionii de NO_3^- sunt mai mobili decât ionii de Ag^+ şi în urma difuziunii, soluţia mai diluată la suprafaţa de separaţie are exces de sarcini negative, iar soluţia mai concentrată – exces de sarcini pozitive. În cazul în care cationul este mai mobil ($\lambda_+ > \lambda_-$), de exemplu


HCl/HCl,
a_1 a_2

soluţia mai diluată capătă sarcină pozitivă, iar soluţia mai concentrată – sarcină negativă şi potenţialul de difuziune are semn opus în comparaţie cu cazul precedent şi se determină:

$$\varphi_{dif} = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2(H^+)}{a_1(H^+)} \quad (100).$$

Dacă două soluţii cu diferiţi electroliţi, dar cu aceeaşi concentraţie, ce disociază în ioni cu o singură sarcină contactează, atunci potenţialul de difuzie se determină după ecuaţia:

$$\varphi_{dif} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\lambda_+ + \lambda'_-}{\lambda'_+ + \lambda_-} \quad (101),$$

în care: λ_+ şi λ_- – mobilitatea ionilor primului electrolit; λ' şi λ'_+ – mobilitatea ionilor celui de-al doilea electrolit.

Forţa electromotoare sumară a pilei de concentraţie, conform ecuaţiilor (94) şi (99), va fi:

$$E_{tot} = \frac{2 \cdot \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2(Ag^+)}{a_1(Ag^+)} \quad (102),$$

iar conform ecuaţiilor (94) şi (100):

$$E_{tot} = \frac{2 \cdot \lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2(Ag^+)}{a_1(Ag^+)} \quad (103).$$

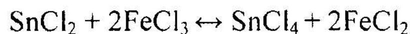
Potenţialul de difuzie nu este un potenţial de echilibru cum sunt cele de electrod, deoarece apar mărimile specifice fenomenelor de transport λ_+ şi λ_-.

Potenţialul de difuzie apare bineînţeles şi la alte pile, nu numai la cele de concentraţie, dacă există diferenţe de concentraţie la joncţiunea lichid-lichid.

Micşorarea potenţialului de difuzie se poate realiza intercalând între cei doi electrozi soluţii concentrate de electroliţi, la care mobilităţile sunt aproximativ egale între ele, adică $n_- = n_+ = 0{,}5$ (de exemplu KCl, KNO_3).

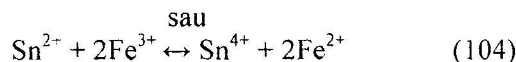
27. FORŢA ELECTROMOTOARE A PILELOR REDOX

Orice element galvanic funcţionează pe baza unui proces de oxido-reducere. Deoarece oxidarea reprezintă o cedare de electroni şi reducerea – o acceptare de electroni, se înţelege că oxidările şi reducerile reversibile pot fi astfel conduse, încât să fie potrivite pentru produceri de curent. De exemplu, oxidarea $SnCl_2$ cu $FeCl_3$:



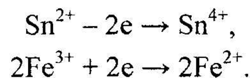
$$SnCl_2 + 2FeCl_3 \leftrightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$$

sau



$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \leftrightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+} \qquad (104)$$

poate fi descompusă uşor în două procese parţiale, care pot fi separate în spaţiu, şi anume:



$$Sn^{2+} - 2e \rightarrow Sn^{4+},$$
$$2Fe^{3+} + 2e \rightarrow 2Fe^{2+}.$$

Introducând câte o placă lustruită de platină în fiecare dintre cele două sisteme redox, obţinem doi electrozi de oxidoreducere (*vezi tema 24*), din a căror asamblare rezultă pila galvanică redox, care poate fi reprezentată prin lanţul electrochimic:



$$(-)\ Pt\ /\ Sn^{4+}, Sn^{2+}\ //\ Fe^{2+}, Fe^{3+}\ /\ Pt\ (+) \qquad (105).$$

Din potenţialele redox standard se poate calcula constanta de echilibru a tuturor sistemelor redox reversibile, care pot fi formate prin combinarea proceselor determinante de potenţial corespunzătoare. Astfel, constanta de echilibru a procesului (104) poate fi calculată cu ajutorul ecuaţiei (77) din f.e.m. a pilei galvanice (105):

$$E = \frac{RT}{2F}\ln K_a - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a(Sn^{4+})\cdot a^2(Fe^{2+})}{a(Sn^{2+})\cdot a^2(Fe^{3+})} = $$
$$= E^\circ - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a(Sn^{4+})\cdot a^2(Fe^{2+})}{a(Sn^{2+})\cdot a^2(Fe^{3+})} \qquad (106),$$

în care $E^\circ = \varphi^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \varphi^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}771V - 0{,}15V = 0{,}621V = \frac{RT}{2F}\ln K_a,$

de unde $K_a = \frac{a(Sn^{4+})\cdot a^2(Fe^{2+})}{a(Sn^{2+})\cdot a^2(Fe^{3+})} = 10^{21}.$

Un exces de ioni de Sn^{2+} reduce practic complet ionii de Fe^{3+}, iar un exces de ioni de Fe^{3+} oxidează practic complet ionii de Sn^{2+}.

28. METODA POTENŢIOMETRICĂ (ELECTROMETRICĂ) DE DETERMINARE A pH-ului

Prin termenul de potenţiometrie se înţeleg metodele electrometrice, care au la bază determinarea potenţialului unui electrod cufundat în soluţia de cercetat. La electrod are loc o reacţie electrochimică determinată de activitatea ionilor şi felul lor, de natura electrolitului şi mărimea curentului care trece prin sistem.

Activitatea (concentraţia) ionilor de hidrogen în soluţii poate fi determinată cel mai sigur şi repede prin metoda electrometrică. Pentru aceasta se alcătuieşte un circuit galvanic, care constă din electrodul indicator (de măsură) şi electrodul de referinţă. În calitate de electrozi indicatori pot servi electrozii de hidrogen, de chinhidronă, de sticlă şi alţii, iar ca electrozi de referinţă – electrozii de calomel, de clorură de argint şi electrodul standard de hidrogen.

28.1 Pila compusă din electrozii de sticlă şi de clorură de argint

În această pilă galvanică, electrodul de sticlă este electrodul indicator, iar cel de clorură de argint – electrodul de referinţă. Electrodul de sticlă, care se află în contact cu soluţia studiată, se uneşte printr-o punte electrolitică cu electrodul de clorură de argint. Obţinem următorul circuit:

(+) Ag/AgCl, KCl/soluţia studiată/membrana de sticlă/HCl, AgCl/Ag(–).

$\varphi_1 \quad \varphi_2 \quad \varphi_3 \quad \varphi_4 \quad \varphi_5$

În acest circuit, valorile saltului de potenţial φ_1, φ_2, φ_3, φ_4 şi φ_5 sunt constante. Variază doar valoarea potenţialului, care apare la contactul soluţie de cercetat cu membrana de sticlă, φ_3.

Prin urmare, f.e.m. a acestei pile galvanice, ţinând cont de ecuaţia (73 şi 72), va fi:

$$E = \varphi_{Cl^-,AgCl/Ag} - \varphi_{st} = \varphi_{Cl^-,AgCl/Ag} - \varphi^\circ_{st.} + 0{,}0591pH = \varphi^\circ + 0{,}0591pH \qquad 107.$$

în care φ^0 este diferenţa dintre valorile potenţialului de electrod de clorură de argint standard şi suma salturilor de potenţial standard ale electrodului de sticlă.

Practic, pentru a măsura pH-ul soluţiilor apoase cu ajutorul acestei pile galvanice, ea se uneşte cu potenţiometrul (ionometrul), scara căruia este gradată în unităţi ale f.e.m. şi în unităţi ale pH-ului. Regulile de lucru cu potenţiometrele contemporane sunt incluse în instrucţiile anexate la aparat.

Analogic cu termenul pH-metrie, în practică se foloseşte şi termenul ionometrie. În prezent, sunt ionomere cu ajutorul cărora se poate măsura nu numai valoarea pH-ului, dar şi valoarea $pMe = -\lg a(Me^{+})$ şi $pAn = -\lg a(An^{-})$, folosind în acest caz electrozii ionoselectivi corespunzători, care reacţionează selectiv cu ionul determinat.

Specificul metodei ionometrice constă în faptul că această metodă permite determinarea concentraţiei active a elementului pe fonul concentraţiei totale a compuşilor acestui element.

Electrodul de sticlă şi alţi electrozi ionoselectivi se folosesc pe larg în laboratoarele biologice, pentru măsurarea activităţii ionilor de hidogen, sodiu, potasiu, calciu, clor şi alţii.

28.2. Pila galvanică hidrogen-hidrogen

Pila galvanică hidrogen-hidrogen este alcătuită din doi electrozi de hidrogen, unul dintre care se află în contact cu soluţia examinată, celălalt – electrodul de referinţă – se află în contact cu o soluţie tampon, pH-ul căreia este exact cunoscut sau electrodul standard de hidrogen. Pila galvanică hidrogen-hidrogen se referă la pilele de concentraţie. Schema acestei pile este:



$$(+)\,H_2(Pt)/H^+(a(H^+) - \text{standard})\,//\,KCl\,//\,H^+(a(H^+) - ?)\,/\,(Pt)H_2\ \ (-).$$

Forţa electromotoare a ei este:

$$E = \varphi^{\text{standard}}_{2H^+/H_2} - \varphi_{2H^+/H_2} \qquad (108).$$

În această pilă se admite electrodul la care concentraţia ionilor de hidrogen este cunoscută că are un potenţial pozitiv mai mare.

Reieşind din ecuaţia potenţialului de electrod al electrodului de hidrogen (44), la temperatura de 298 K, putem scrie:

$$\varphi^{\text{standard}}_{2H^+/H_2} = 0{,}0591 \cdot \lg a(H^+)\,\text{standard};$$

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0{,}0591 \cdot \lg a(H^+).$$

Înlocuind aceste expresii în formula (108), obţinem:

$$E = 0{,}0591 \cdot \lg a(H^+)\text{standard} - 0{,}0591 \cdot \lg a(H^+) \qquad (109)$$

sau

$$E = 0{,}0591(pH - pH\ \text{standard}) \qquad (110).$$

Astfel aflăm pH-ul soluţiei studiate:

$$pH = \frac{E}{0{,}0591} + pH_{\text{standard}} \qquad (111).$$

Dacă în calitate de electrod de referinţă se foloseşte electrodul standard de hidrogen, la care $a(H^+) = 1$ mol/l şi $\varphi^\circ_{2H^+/H_2} = 0$, ecuaţia (111) va fi mai simplă:

$$pH = \frac{E}{0{,}0591} \qquad (112).$$

28.3. Pila galvanică calomel-hidrogen

În această pilă galvanică, electrodul de hidrogen este electrod indicator, iar de calomel – electrod de referinţă. Schema acestei pile este:



$$(-)Hg/Hg_2Cl_2,\ KCl//KCl//H^+a(H^+) - ?/(Pt)H_2\ (+).$$

Dacă admitem că activitatea (concentraţia) ionilor de hidrogen în soluţia examinată este mai mică decât 1 mol/l, atunci potenţialul electrodului de hidrogen este mai mic ca zero, adică are semn negativ, iar electrodul de calomel este pozitiv. Astfel, f.e.m. a pilei calomel-hidrogen este:

$$E = \varphi_{cal} - \varphi_{2H^+/H_2} \qquad (113).$$

Dacă se foloseşte electrodul de calomel cu soluţie saturată de KCl la temperatura de 298 K, la care potenţialul este cunoscut ($\varphi_{cal} = 0{,}2415$ V), ţinând cont de ecuaţia (44), expresia (115) poate fi scrisă astfel:

$$E = 0{,}2415 + 0{,}0591\ pH,$$

de unde: $$pH = \frac{E - 0{,}2415}{0{,}0591} \qquad (114).$$

28.4. Pila galvanică chinhidronă-calomel

Schema acestei pile este:



$$Hg/Hg_2Cl_2,\ KCl//KCl//H^+,\ C_6H_4O_2,\ C_6H_4(OH)_2/Pt$$

În această pilă galvanică, electrodul de chinhidronă este pozitiv, iar de calomel – negativ. F.e.m. a pilei este:

$$E = \varphi_{ch.hid.} - \varphi_{cal} \qquad (115).$$

Dacă se foloseşte electrodul de calomel cu soluţie saturată de KCl la temperatura de 298 K, la care potenţialul este cunoscut (φ_{cal} = 0,2415 V) şi ţinând cont de formula (67), ecuaţia (115) poate fi scrisă astfel:

$$E = 0,699 - 0,0591pH - 0,2415,$$

de unde: $$pH = \frac{0,4575 - E}{0,0591} \quad (116).$$

Însuşind alcătuirea pilelor galvanice pe baza exemplelor date pentru determinarea pH-lui soluţiilor examinate, alcătuiţi de sine stătător diferite pile galvanice, folosind electrozi indicatori şi electrozi de referinţă şi deduceţi ecuaţiile pentru calcularea pH-ului soluţiei cercetate.

29. TITRAREA POTENŢIOMETRICĂ (ELECTROMETRICĂ)

Titrarea potenţiometrică reprezintă înregistrarea variaţiei f.e.m. (pH-ului) în funcţie de volumul de soluţie de reactiv într-un proces chimic. Metoda de titrare potenţiometrică este bazată pe măsurarea variaţiilor potenţialelor, care apar la titrarea soluţiei de analizat.

În timpul unei titrări se produce variaţia concentraţiei unui ion (care se dozează), determinând variaţia potenţialului electrodului introdus în soluţia care se dozează la punctul de echivalenţă (în jurul lui), astfel având loc un salt de potenţial. Folosind electrozi indicatori potriviţi pentru toate tipurile de titrări, este posibilă utilizarea potenţiometriei în toate grupele de metode de dozare volumetrice (acido-bazice, redox, complexonometrice, prin reacţii de precipitare etc.).

Electrodul indicator are potenţialul care depinde de un component al soluţiei ce participă la procesul de dozare (cel mai des folosit pentru dozările acido-bazice este electrodul de sticlă). Electrodul de comparaţie are o valoare determinată, fiind de cele mai multe ori electrodul de clorură de argint (*vezi tema 28.1*).

În afară de determinarea activităţii $a(H^+)$ şi a pH-ului, metoda potenţiometrică este folosită pe larg şi pentru determinarea concentraţiei sumare a acizilor sau a bazelor (titrarea potenţiometrică). În titrarea potenţiometrică se determină curba de titrare, care arată variaţia potenţialului (pH-ului) sistemului în funcţie de volumul de soluţie titrantă folosită. Curbele potenţiometrice au în general forma de S. În jurul punctului de echivalenţă are loc un salt mai mare de potenţial. Punctul

de echivalenţă se evidenţiază cel mai repede la titrarea unui acid tare cu o bază tare, mai ales în soluţii concentrate. Reprezentând rezultatele în formă grafică, pe axa absciselor se depune volumul de soluţie titrantă adăugată, iar pe axa ordonatelor – pH-ul sau E. În *figura 23* sunt reprezentate rezultatele titrării soluţiilor de acid tare cu bază tare (1). După cum se vede din *figura 23* curba 1, punctul de echivalenţă se evidenţiază bine şi corespunde mediului neutru.

La titrarea unui acid slab cu o bază tare *(fig. 23 curba 2)*, punctul de echivalenţă nu corespunde mediului neutru, ci se deplasează spre valorile mai înalte ale pH-ului. Cu cât mai slab este acidul, cu atât valorile sunt mai înalte. Punctul de echivalenţă în acest caz poate fi stabilit reprezentând curba de titrare (diferenţială), în care pe axa ordonatelor este reprezentată ΔpH/ΔV sau ΔE/ΔV, iar pe axa absciselor – volumul de soluţie titrantă adăugată *(fig. 24)*. Punctul maxim al curbei reprezintă punctul de echivalenţă.

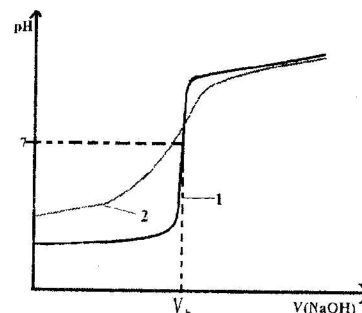


Fig. 23. **Titrarea potenţiometrică cu o bază tare a unui acid tare (1) şi a unui acid slab (2).**

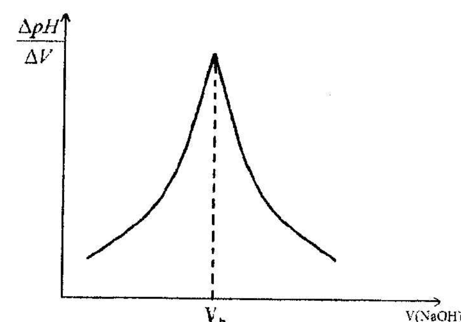


Fig. 24. **Curba diferenţială.**

Un alt exemplu este determinarea potenţiometrică a concentraţiei ionilor de argint. Variaţia concentraţiei ionilor de argint în timpul titrării poate fi urmărită introducând în soluţie un electrod de argint cu ajutorul unui tub în formă de U, care conţine un electrod indiferent şi face legătura dintre soluţie şi un electrod de referinţă, de exemplu, electrodul standard de clorură de argint sau calomel. Electrodul de argint şi cel de clorură de argint (calomel) formează o pilă galvanică, a cărei f.e.m. poate fi măsurată. Începând titrarea soluţiei ce conţine ioni de Ag^+ cu soluţie

de NaCl, cu concentrația bine determinată, concentrația ionilor de argint și potențialul electrodului de argint scad. Potențialul electrodului de comparație este constant. De aceea, în timpul titrării, pe măsură ce substanța de dozat (Ag^+) reacționează cu soluția standard a reactivului ce se adaugă (NaCl), are loc o schimbare treptată a potențialului electrodului indicator.

În jurul punctului de echivalență are loc o schimbare puternică a concentrației ionilor de argint, însoțită de o schimbare bruscă a potențialului electrodului indicator, ceea ce reprezintă sfârșitul titrării.

Punctul de echivalență poate fi stabilit reprezentând curba de titrare, în care pe axa ordonatelor este reprezentată E/ΔV, iar pe axa absciselor – volumul de soluție titrantă adăugată (NaCl).

Titrarea potențiometrică poate fi aplicată cu succes nu numai la titrarea soluțiilor, la care se poate aplica metoda cu indicatori, ci și pentru titrarea soluțiilor colorate și a celor tulbure, la care metodele de titrare cu indicatori nu pot fi aplicate.

30. METODA POTENȚIOMETRICĂ (ELECTROMETRICĂ) DE DETERMINARE A CONSTANTELOR DE ECHILIBRU CHIMIC, A COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE A ELECTROLIȚILOR ȘI FUNCȚIILOR TERMODINAMICE

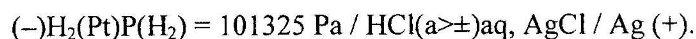
O caracteristică importantă a echilibrului chimic este constanta de echilibru, care poate fi determinată după valoarea standardă a f.e.m. (*vezi formula 79*), de unde la temperatura de 298 K

$$\lg K_a = \frac{zF \cdot E^\circ}{2{,}303 \cdot RT} = \frac{zE^\circ}{0{,}0591} = 16{,}92\, zE^\circ \qquad (117),$$

în care f.e.m. standard este diferența dintre potențialele de electrod standard ($E^\circ = \varphi^\circ_2 - \varphi^\circ_1$). (118)

Pentru determinarea coeficientului de activitate a ionilor se folosesc pilele galvanice fără transport, la care un electrod e reversibil în raport cu cationul, iar cel de-al doilea – în raport cu anionul și ambii electrozi sunt în contact cu o singură soluție.

De exemplu, pentru determinarea $\gamma_\pm$ soluției de HCl poate fi folosit electrodul de hidrogen și electrodul de clorură de argint:


(–)H_2(Pt)P(H_2) = 101325 Pa / HCl(a>±)aq, AgCl / Ag (+).

F.e.m. se măsoară prin metoda de compensare (*vezi tema 23*) și se calculează ca diferența potențialelor electrodului din partea dreaptă și cea stângă. Folosind ecuațiile (44 și 54), obținem:

$$E = \varphi^\circ_{Cl^-,AgCl/Ag} - 0{,}0591 \cdot \lg a(Cl^-) - 0{,}0591 \cdot \lg a(H^+)$$

$$= \varphi^\circ_{Cl^-,AgCl/Ag} - 2 \cdot 0{,}0591 \cdot \lg a_\pm \qquad (119),$$

deoarece în soluția de acid clorhidric $a(Cl^-) = a(H^+) = a_\pm$.

Activitatea și concentrația sunt în legătură cu coeficientul de activitate, adică:

$$E = \varphi^\circ_{Cl^-,AgCl/Ag} - 0{,}1182 \cdot \lg \gamma_\pm \cdot c_\pm \qquad (120).$$

Înlocuind valoarea potențialului standard de electrod a electrodului de clorură de argint în această formulă, obținem:

$$E = 0{,}222 - 0{,}1182 \cdot \lg \gamma_\pm - 0{,}1182 \cdot \lg c_\pm .$$

De aici determinăm $\lg \gamma_\pm$ la temperatura de 298 K:

$$\lg \gamma_\pm = \frac{(0{,}222 - 0{,}1182 \cdot \lg c_\pm - E)}{0{,}1182} \qquad (121).$$

Metoda de măsurare a f.e.m. permite determinarea variației funcțiilor fundamentale ale termodinamicii ΔG, ΔS și ΔH ce au loc în procesul de oxidoreducere, care decurge în pila galvanică.

Legătura dintre lucrul maxim al reacției și efectul termic se exprimă prin formula lui Gibbs-Helhmholtz la P-const:

$$-A = \Delta G = \Delta H + T\frac{d\,\Delta G}{dT} \qquad (122).$$

Exprimând ΔG prin f.e.m. a pilei galvanice, (ΔG = – zFE) și diferențiind ecuația aceasta după temperatură, obținem:

$$\frac{d\,\Delta G}{dT} = -zF\frac{dE}{dT}.$$

Din ecuațiile acestea obținem:

$$\Delta G = \Delta H - TzF\frac{dE}{dT} \qquad (123).$$

Analizând ecuaţia (123) şi ecuaţia $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, observăm faptul că

$$\Delta S_{reactiei} = zF\frac{dE}{dT} \quad (124).$$

F.e.m. în condiţiile de echilibru se măsoară cu exactitate, prin urmare poate fi calculată ΔG : $\Delta G = - zFE$.

Coeficientul de temperatură dE/dT se determină experimental din dependenţa f.e.m. de temperatură (E = f(T)). Astfel se poate determina entropia reacţiei, apoi ΔH:

$$\Delta H = \Delta G - T\Delta S \quad (125).$$

31. PROBLEMELE INSTRUCTIVE ŞI ALGORITMII REZOLVĂRII LOR

Exemplu 1. Calculaţi potenţialul electrodului de zinc în soluţia ce conţine 1,2 g $ZnSO_4$ în 150 cm^3 de apă la temperatura de 298 K. Gradul de ionizare aparent al sulfatului de zinc în soluţie este egal cu 60%. Densitatea soluţiei este 1,008 g/cm^3.

Rezolvare. ***Varianta 1.*** Potenţialul electrodului de zinc se determină după ecuaţia lui Nernst (39):

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F}\cdot \ln a(Zn^{2+}).$$

După cum se vede din această ecuaţie, pentru calcularea potenţialului de electrod trebuie să se cunoască potenţialul standard al electrodului de zinc şi activitatea ionilor de zinc în soluţie.

Valoarea potenţialului standard al electrodului de zinc (*vezi tabelul 5*) este 0,764 V. Pentru a calcula activitatea ionilor de zinc în soluţie, calculăm mai întâi concentraţia molală a sulfatului de zinc:

$$c_m(ZnSO_4) = \frac{n(ZnSO_4)}{m(H_2O)} = \frac{m(ZnSO_4)}{M(ZnSO_4)\cdot m(H_2O)} =$$

$$= \frac{1{,}2g}{161{,}4\ g/mol\cdot 150\cdot 10^{-3}kg} = 0{,}0496 mol/kg\ (H_2O) = 0{,}0496\ mol/1000g\ (H_2O),$$

unde $m(H_2O)$ este masa solventului (apei), kg.

În acest exemplu, concentraţia molală a sulfatului de zinc nu coincide cu concentraţia molală a ionilor de zinc, deoarece gradul de ionizare aparent al sulfatului de zinc este egal cu 0,6.

Atunci, concentraţia molală a ionilor de zinc în soluţie se calculează după formula:

$$c_m(Zn^{2+}) = \alpha\cdot cm(ZnSO_4) = 0{,}6\cdot 0{,}0496\ mol/kg(H_2O).$$

Pentru a calcula activitatea ionilor de zinc în soluţie folosim tabelul 1, în care găsim valoarea medie a coeficientului de activitate a ionului de zinc la temperatura de 298 K($\gamma_{\pm} = 0{,}226$).

Atunci,

$$a(Zn^{2+}) = c_m(Zn^{2+})\cdot \gamma_{\pm} =$$

$$= 0{,}02976\ mol/kg\cdot H_2O\cdot 0{,}226 = 0{,}0079 mol/kg\cdot (H_2O).$$

Prin urmare,

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}764\ V + \frac{0{,}0591}{2}\lg 0{,}0079 = -0{,}763V - 0{,}062V = -0{,}826\ V.$$

Varianta 2. Determinând concentraţia molală a sulfatului de zinc, calculăm tăria ionică:

$$I = \frac{1}{2}\Sigma c_m(ZnSO_4)\cdot Z_i^2 =$$

$$= \frac{1}{2}[4{,}96\cdot 10^{-2}(+2)^2 + 4{,}96\cdot 10^{-2}\cdot(-2)^2] = 0{,}1984\ mol/kg(H_2O).$$

Pentru determinarea activităţii ionilor de zinc în soluţie, care e legată cu concentraţia molală şi coeficientul de activitate prin corelaţia $a(Zn^{2+}) = c_m(Zn^{2+})\cdot\gamma(Zn^{2+})$, precizăm coeficientul de activitate a ionilor de zinc după formula care rezultă din legea tăriei ionice (teoria coeficientului de activitate) a lui Debye-Huckel şi care se foloseşte pentru soluţiile diluate de electroliţi:

$$\lg\gamma(Zn^{2+}) = -\frac{0{,}508\cdot z^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} = -\frac{0{,}508\cdot 2^2\sqrt{0{,}1984}}{1+\sqrt{0{,}1984}} = -0{,}626.$$

Atunci,

$$\lg a(Zn^{2+}) = \lg c_m(Zn^{2+}) + \lg\gamma(Zn^{2+}) = \lg 0{,}02976 - 0{,}0626 = -2{,}152.$$

Înlocuind aceasta în formula lui Nernst, determinăm potenţialul electrodului de zinc:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}764V + \frac{0{,}0591}{2}(-2{,}152)V = -0{,}828\,V.$$

Varianta 3. Reieşind din definiţia concentraţiei molare:

$$c(ZnSO_4) = \frac{n(ZnSO_4)}{V_{sol}} = \frac{m(ZnSO_4)\cdot \rho_{sol}}{M(ZnSO_4)\cdot m_{sol}} =$$

$$= \frac{1{,}2\cdot 10^{-3}\,kg \cdot 1{,}008\ kg/l}{161{,}4\cdot 10^{-3}\,kg/mol \cdot 1{,}2\cdot 10^{-3}\,kg} = 0{,}0496\ mol/l.$$

deoarece gradul aparent de ionizare al sulfatului de zinc este egal cu 0,6; în cazul dat $c(Zn^{2+}) = \alpha\cdot c(ZnSO_4) = 0{,}6\cdot 0{,}0496$ mol/l = 0,02976 mol/l.

În cazul soluţiilor diluate, pentru calcularea potenţialului de electrod, în formula lui Nernst se înlocuieşte activitatea ionului ce determină potenţialul (ionul de zinc), prin concentraţia lui molară (molală):

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0{,}0591}{2}\lg c(Zn^{2+}) = -0{,}764V - \frac{0{,}0591}{2}\lg 0{,}02976 =$$

$$= -0{,}764V - 0{,}045V = -0{,}809\ V.$$

Concluzie. Valorile potenţialului de electrod ale variantei întâi şi a două sunt egale: $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}828$ V, în varianta a treia, unde s-a admis că avem soluţie diluată şi înlocuind în formula lui Nernst activitatea ionului de zinc prin concentraţia molară sau molală a ionului, mărimea potenţialului electrodului de zinc este mai mică $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}809$ V, însă la rezolvarea multor probleme, în timpul lucrului cu soluţii diluate se admite înlocuirea activităţii ionului ce determină potenţialul prin concentraţia lui molară sau molală.

Exemplul 2. Potenţialul electrodului de argint care se află în contact cu o soluţie saturată de bromură de argint la temperatura de 298 K este 0,435 V (în raport cu potenţialul standard al electrodului de hidrogen). Calculaţi activitatea ionilor de argint în soluţie şi produsul solubilităţii bromurii de argint, dacă potenţialul standard al electrodului de argint este 0,799 V.

Rezolvare. Potenţialul electrodului de argint se determină după formula lui Nernst:

$$\varphi_{Ag^{+}/Ag} = \varphi^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} + \frac{RT}{F}\lg a(Ag^{+}) = 0{,}799V + 0{,}0591\cdot \lg a(Ag^{+}),$$

de unde determinăm lg $a(Ag^{+})$.

$$\lg a(Ag^{+}) = \frac{\varphi_{Ag^{+}/Ag} - 0{,}799V}{0{,}0591V} = \frac{0{,}435V - 0{,}799V}{0{,}0591V} =$$

$$= 6{,}159 = -7 + 0{,}841 = \lg 10^{-7} + \lg 6{,}934\cdot 10^{-7} = \lg 6{,}394\cdot 10^{-7}.$$

Prin urmare, $a(Ag^{+}) = 3{,}934\cdot 10^{-7}$ mol/kg(H_2O) $= 6{,}934\cdot 10^{-7}$ mol/l, deoarece bromura de argint disociază în $AgBr \leftrightarrow Ag^{+} + Br^{-}$, cantităţi egale de ioni de Ag^{+} şi Br^{-}, adică $a(Ag^{+}) = a(Br^{-})$, atunci produsul solubilității poate fi calculat după formula:

$$PS(AgBr) = a(Ag^{+})\cdot a(Br^{-}) = a^{2}(Ag^{+}) =$$

$$= (6{,}934\cdot 10^{-7})^{2}(mol/l)^{2} = 4{,}81\cdot 10^{-13}\,(mol/l)^{2}$$

Exemplul 3. Electrodul de cupru ce se află în contact cu soluţia $Cu(NO_3)_2$, care are activitatea ionului de cupru 0,0202 mol/kg · (H_2O), la temperatura de 298 K, are potenţialul de electrod 0,29 V. Calculaţi potenţialul standard al electrodului de cupru în raport cu electrodul standard de hidrogen.

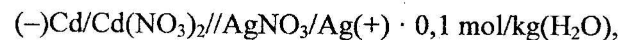
Rezolvare. Potenţialul electrodului de cupru se exprimă prin formula lui Nernst:

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F}\ln a(Cu^{2+}),\ \textit{de unde:}$$

$$\varphi^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{RT}{2F}\ln a(Cu^{2+}) = 0{,}29V - \frac{0{,}0591}{2}\lg 0{,}0202 =$$

$$= 0{,}29V + 0{,}05V = 0{,}34\ V.$$

Exemplul 4. F.e.m. a pilei galvanice


(–)Cd/Cd(NO_3)$_2$//$AgNO_3$/Ag(+) · 0,1 mol/kg(H_2O),

la temperatura de 298 K, este egală cu 1,156 V. Determinaţi activitatea ionilor de cadmiu în soluţie, dacă $\varphi^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} = 0{,}799$ V, iar $\varphi^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} = 0{,}403$ V.

Rezolvare. Conform ecuaţiilor (41 şi 69), f.e.m. a acestei pile este egală cu:

$$E = \varphi_{Ag^+/Ag} - \varphi_{Cd^{2+}/Cd} = \varphi^{\circ}_{Ag^+/Ag} + 0{,}0591 \lg a(Ag^+) - \varphi^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} - \frac{0{,}0591}{2} \lg a(Cd^{2+}),$$

de unde determinăm $\lg a(Cd^{2+})$:

$$\lg a(Cd^{2+}) = \frac{\varphi^{\circ}_{Ag^+/Ag} + 0{,}0591 \lg a(Ag^+) - \varphi^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} - E}{0{,}0296}.$$

Relaţia dintre activitatea ionilor de argint şi concentraţia molală cu coeficientul de activitate se exprimă prin corelaţia:

$$a(Ag^+) = c_m(Ag^+) \cdot \gamma(Ag^+).$$

Pe de altă parte, formula care rezultă din legea tăriei ionice a lui Debye-Huckel ne indică că

$$\lg \gamma (Ag^+) = -\frac{0{,}508 \cdot z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}},$$

unde I este tăria ionică a soluţiei, care se determină prin corelaţia

$$I = \frac{1}{2} \Sigma c_m (AgNO_3) \cdot z_i^2 = \frac{1}{2}[0{,}1(+1)^2 + 0{,}1(-1)^2] = 0{,}1.$$

Prin urmare, $\lg \gamma (Ag^+) = -\frac{0{,}508 \cdot 1^2 \sqrt{0{,}1}}{1 + \sqrt{0{,}1}} = -0{,}122.$

În acest caz,

$$\lg a(Cd^{2+}) = \frac{\varphi^{\circ}_{Ag^+/Ag} + [0{,}0591 \lg c_m(Ag^+) + \lg \gamma (Ag^+)] - \varphi^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} - E}{0{,}0296} =$$

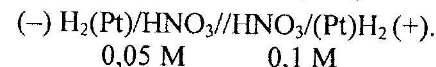
$$= \frac{0{,}799 + 0{,}0591(\lg 0{,}1 - 0{,}122) + 0{,}403 - 1{,}156}{0{,}0296} = -0{,}686 = -1 + 0{,}314 =$$

$$= \lg 10^{-1} + \lg 2{,}06 = \lg 2{,}06 \cdot 10^{-1}.$$

De unde rezultă că $a(Cd^{2+})$ = 0,206 mol/kg(H_2O), este egală cu $\varphi^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}403V$.

Exemplul 5. Calculaţi, la temperatura de 291 K, f.e.m. a pilei galvanice de concentraţie, alcătuită din electrozi de hidrogen care contactează cu soluţii de acid azotic cu concentraţiile de 0,1 mol/l şi 0,5 mol/l. Gradul de ionizare a acidului azotic în soluţii este egal cu unu, iar presiunea hidrogenului gazos este de 1 atm (101325 Pa).

Rezolvare. Alcătuim schema acestei pile galvanice:


(–) $H_2(Pt)/HNO_3//HNO_3/(Pt)H_2$ (+).
0,05 M 0,1 M

Dependenţa potenţialului electrodului de hidrogen de activitatea (concentraţia) ionilor de hidrogen la temperatura de 291 K se exprimă cu ajutorul formulei (44): $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}0577 \lg a(H^+)$ din care se observă faptul că cu cât activitatea ionilor de hidrogen din soluţie este mai mare, cu atât valoarea pozitivă a potenţialului va fi mai mare, prin urmare, în această pilă galvanică, drept semielement negativ serveşte electrodul de hidrogen cu concentraţia acidului azotic mai mică, iar drept cel pozitiv – electrodul de hidrogen cu concentraţia mai mare a acidului.

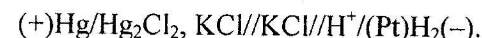
Atunci:

$$E = \varphi'_{2H^+/H_2} - \varphi''_{2H^+/H_2} = 0{,}0577 \lg c'(H^+) - 0{,}0577 \lg c''(H^+) =$$

$$= 0{,}0577 \lg \frac{c'(H^+)}{c''(H^+)} = 0{,}0577 \lg \frac{0{,}1}{0{,}05} = 0{,}0174 \text{ V}.$$

Exemplul 6. Calculaţi f.e.m. a pilei galvanice la temperatura de 298 K, alcătuită din electrodul de calomel cu soluţie saturată de KCl şi electrodul de hidrogen în soluţia tampon fosfată cu pH = 6,2.

Rezolvare. Alcătuim schema acestei pile galvanice:


(+)Hg/Hg_2Cl_2, KCl//KCl//$H^+/(Pt)H_2$(–).

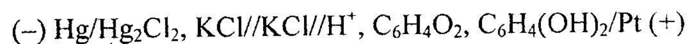
Folosind ecuaţia (113), calculăm f.e.m a acestei pile de calomel-hidrogen:

$$E = \varphi_{cal} - \varphi_{2H^+/H_2} = 0{,}2415V + 0{,}0591\,pH =$$

$$= (0{,}2415 + 0{,}0591 \cdot 6{,}2)\ V = 0{,}6079\ V.$$

Exemplul 7. F.e.m. a pilei galvanice chinhidronă-calomel la temperatura de 298 K este de 0,106V. Calculaţi pH-ul soluţiei şi activitatea ionilor de hidrogen în soluţie.

Rezolvare. Schema electrochimică a acestei pile galvanice o vom reprezenta în felul următor:


(–) Hg/Hg_2Cl_2, $KCl//KCl//H^+$, $C_6H_4O_2$, $C_6H_4(OH)_2/Pt$ (+)

Ţinând cont că potenţialul electrodului de chinhidronă la temperatura de 298 K se exprimă prin ecuaţia (67) $\varphi_{ch.hid} = 0{,}699 - 0{,}0591$ pH, f.e.m., conform ecuaţiei (116), va fi:

$$E = \varphi_{ch.hid} - \varphi_{cal} = 0{,}699 - 0{,}0591 \text{ pH} - 0{,}2415.$$

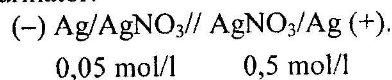
Prin urmare, $\text{pH} = \dfrac{0{,}4575 - E}{0{,}0591} = \dfrac{(0{,}4575 - 0{,}106)\text{V}}{0{,}0591} = 5{,}95,$

$$\lg a(H^+) = -\text{pH} = -5{,}95 = -6 + 0{,}05 = \lg 3{,}16 \cdot 10^{-6},$$

de unde: $a(H^+) = 1{,}12 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Exemplul 8. Calculaţi f.e.m. a pilei galvanice de concentraţie la temperatura de 291 K, care constă din electrozii de argint ce se află în contact cu soluţiile de $AgNO_3$ cu concentraţiile de 0,05 mol/l şi 0,5 mol/l. Conductibilitatea electrică echivalentă a soluţiei de $AgNO_3$ cu concentraţia de 0,05mol/l este $99{,}5 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2/mol$, iar cu concentraţia de 0,5 mol/l este $77{,}5 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2/mol$.

Rezolvare. Schema electrochimică a acestei pile galvanice o vom reprezenta în felul următor:


(–) $Ag/AgNO_3//\ AgNO_3/Ag$ (+).
0,05 mol/l 0,5 mol/l

Din *tabelul 2* găsim mobilitatea limită la temperatura de 291 K a ionilor de Ag^+ şi NO_3^-:

$$\lambda^o(Ag^+) = 53{,}5 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2/mol, \text{ iar } \lambda^o(NO_3^-) = 62{,}3 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2/mol.$$

Folosind ecuaţia (19), calculăm valoarea conductibilităţii electrice echivalente la diluţia infinită:

$$\lambda^o = \lambda^o(Ag^+) + \lambda^o(NO_3^-) = (53{,}5 \cdot 10^{-4} + 62{,}3 \cdot 10^{-4})\ S \cdot m^2/mol = = 115{,}8 \cdot 10^{-4}\ S \cdot m^2/mol.$$

Conform ecuaţiei (27), calculăm gradul de ionizare a $AgNO_3$:

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = \frac{99{,}5 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2/mol}{115{,}8 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2/mol} = 0{,}859;$$

$$\alpha_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_0} = \frac{77{,}5 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2/mol}{115{,}8 \cdot 10^{-4} S \cdot m^2/mol} = 0{,}669.$$

Apoi, calculăm concentraţiile molare ale ionilor de argint:

$c_1(Ag^+) = \alpha_1 \cdot c_1(AgNO_3) = 0{,}859 \cdot 0{,}05$ mol/l = 0,043 mol/l;

$c_2(Ag^+) = \alpha_2 \cdot c_2(AgNO_3) = 0{,}699 \cdot 0{,}05$ mol/l = 0,03345 mol/l;

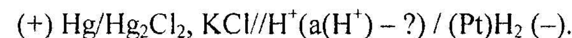
F.e.m. a pilei galvanice de concentraţie se calculează după formula (93) în funcţie de temperatură:

$$E = 0{,}0577 \cdot \lg\frac{c_2(Ag^+)}{c_1(Ag^+)} = 0{,}0577 \cdot \lg\frac{0{,}3345}{0{,}043} = 0{,}0514\ \text{V}.$$

Această problemă este rezolvată în cazul în care admitem că lipseşte potenţialul de difuziune şi activitatea ionilor de argint în soluţii este egală cu concentraţiile lor molare.

Exemplul 9. La temperatura de 298 K, partea punţii potenţiometrice ce corespuode pilei Weston are lungimea de 70,2 cm, iar pentru pila galvanică, care constă din electrodul de calomel cu soluţia de KCl saturată şi electrodul de hidrogen ce contactează cu soluţia examinată are lungimea de 43,6 cm. Calculaţi pH-ul soluţiei.

Rezolvare. Schema electrochimică a pilei galvanice calomel-hidrogen poate fi reprezentată astfel:


(+) Hg/Hg_2Cl_2, $KCl//H^+(a(H^+) - ?)\ /\ (Pt)H_2$ (–).

F.e.m. a pilei galvanice, conform ecuaţiilor (113 şi 114), va fi egală cu:

$$E = \varphi_{cal} - \varphi_{2H^+/H_2} = 0{,}2415 + 0{,}0591\text{pH},$$

de aici $\text{pH} = \dfrac{E - 0{,}2415}{0{,}0591}$.

Conform ecuaţiei (86),

$$E = E_w \frac{AD}{AC} = 1{,}0183\text{V}\frac{43{,}6 \cdot 10^{-2}\,\text{m}}{70{,}2 \cdot 10^{-2}\,\text{m}} = 0{,}6325\ \text{V}.$$

Exemplul 10. 25 ml de soluţie de acid clorhidric potenţiometric se titrează cu soluţie standard de NaOH, care are concentraţia molară egală cu 0,1 mol/l. Ca rezultat se obţin următoarele date:

V(NaOH), ml	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,25	2,5	2,75	3,0	4,0	5,0
pH	2,06	2,19	2,34	2,58	3,14	5,49	8,49	10,75	11,28	11,84	12,02

Calculaţi concentraţia molară şi masa HCl în soluţia cercetată.

Rezolvare. Construim graficul dependenţei pH de volumul soluţiei standard de NaOH adăugat *(fig.25)* conform datelor problemei.

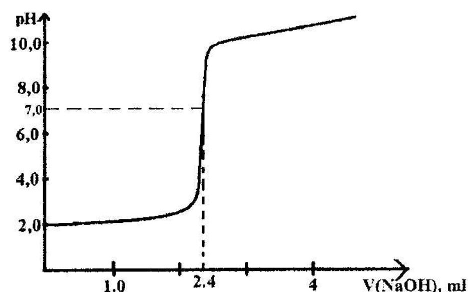


Fig. 25. **Curba de titrare.**

Obţinem curba de titrare potenţiometrică, după care determinăm punctul de echivalenţă. Pentru aceasta, din punctul pH=7 (mediul neutru) ducem o paralelă axei absciselor până la intersecţia cu curba de titrare potenţiometrică, iar din acest punct coborâm o perpendiculară pe axa absciselor şi determinăm volumul bazei, care este echivalent cu cel al acidului. În cazul dat, acest volum este de 2,4 ml de NaOH. După legea echivalenţilor avem:

$$n(HCl) = n(NaOH) \text{ sau } c(HCl) \cdot V(HCl) = c(NaOH) \cdot V(NaOH),$$

de unde

$$c(HCl) = \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(HCl)} = \frac{0,1\ mol/l \cdot 2,4 \cdot 10^{-3} l}{25 \cdot 10^{-3} l} = 9,6 \cdot 10^{-3}\ mol/l.$$

$$\text{Din altă parte, } c(HCl) = \frac{n(HCl)}{V(HCl)} = \frac{m(HCl)}{M(HCl) \cdot V(HCl)},$$

de unde:

$$m(HCl) = c(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M(HCl) =$$
$$= 9,6 \cdot 10^{-3} mol/l \cdot 25 \cdot 10^{-3} l \cdot 36,5\ g/mol = 8,76 \cdot 10^{-3}\ g.$$

Exemplul 11. O soluţie de nitrat de argint potenţiometric se titrează cu soluţia standard de KCl, cu concentraţia molară de 0,1 mol/l. S-au obţinut următoarele date:

V(KCl), ml	0	1	3	4	5	6	7	8	9	10	11
E, mV	432	426	423	414	406	382	181	128	106	97	91

Calculaţi masa $AgNO_3$ în soluţia examinată.

Rezolvare. După datele titrării potenţiometrice construim graficul dependenţei f.e.m. a pilei de volumul soluţiei standard de KCl *(fig.26)*.

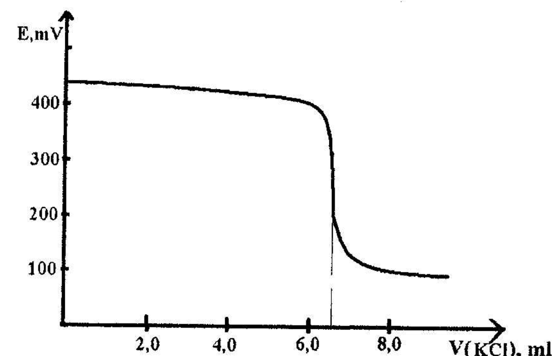


Fig. 26. **Curba de titrare potenţiometrică.**

Pe curba obţinută măsurăm valoarea saltului f.e.m. în apropiere de punctul de echivalenţă şi o împărţim în jumătate. Din punctul obţinut coborâm o perpendiculară până la intersecţia acesteia cu axa absciselor, astfel determinăm volumul titrantului, în acest caz – 6,4 ml. Conform legii echivalenţilor $n(AgNO_3) = n(KCl)$.

Din altă parte $n(AgNO_3) = \frac{m(AgNO_3)}{M(AgNO_3)}$, iar $n(KCl) = c(KCl) \cdot V(KCl)$.

Prin urmare, $\frac{m(AgNO_3)}{M(AgNO_3)} = c(KCl) \cdot V(KCl)$,

de unde:

$$m(AgNO_3) = c(KCl) \cdot V(KCl) \cdot M(AgNO_3)$$
$$= 0,1\ mol/l \cdot 6,4 \cdot 10^{-3} l \cdot 169,87\ g/mol = 0,1087\ g.$$

Exemplul 12. La 8 ml de soluţie de $K_3[Fe(CN)_6]$ cu concentraţia de 0,01mol/kg (H_2O) s-au adăugat 2 ml de soluţie de $K_4[Fe(CN)_6]$ cu concentraţia 0,01mol/kg (H_2O). F.e.m a pilei

(–) Ag/AgCl, KCl//$K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$/Pt (+)

măsurată cu potenţiometru este de 0,247 V. Calculaţi valoarea potenţialului standard redox al cuplului $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, dacă valoarea potenţialului standard al electrodului de clorură de argint cu soluţie saturată de KCl este 0,201 V.

Rezolvare. Valoarea f.e.m. a pilei galvanice date se determină după expresia:

$$E = \varphi_{ox/red} - \varphi_{Cl^-,AgCl/Ag} = \varphi^\circ_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}} + 0,0591 \cdot \lg\frac{a([Fe(CN)_6]^{3-})}{a([Fe(CN)_6]^{4-})} - \varphi_{Cl^-,AgCl/Ag} =$$

$$= \varphi^\circ_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}} + 0,0591 \cdot \lg\frac{c_m([Fe(CN)_6]^{3-})}{c_m([Fe(CN)_6]^{4-})} + 0,0591 \cdot \lg\frac{\gamma([Fe(CN)_6]^{3-})}{\gamma([Fe(CN)_6]^{4-})} - \varphi_{Cl^-,AgCl/Ag},$$

de unde:

$$\varphi^\circ_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}} = E - 0,0591 \cdot \lg\frac{c_m([Fe(CN)_6]^{3-})}{c_m([Fe(CN)_6]^{4-})} - 0,0591 \cdot \lg\frac{\gamma([Fe(CN)_6]^{3-})}{\gamma([Fe(CN)_6]^{4-})} + \varphi_{Cl^-,AgCl/Ag}.$$

Din această ecuaţie se vede că pentru a determina potenţialul standard al perechii $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ este necesar de calculat concentraţia ionilor $[Fe(CN)_6]^{3-}$ şi $[Fe(CN)_6]^{4-}$ în soluţie după amestecare şi coeficienţii de activitate. Concentraţia ionului $[Fe(CN)_6]^{3-}$ după amestecare va fi:

$$c([Fe(CN)_6]^{3-}) = \frac{8 \cdot 10^{-3} l \cdot 0,01 mol/kg(H_2O)}{10 \cdot 10^{-3} l} = 8 \cdot 10^{-3}\ mol/kg(H_2O),$$

iar concentraţia ionului $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este:

$$c([Fe(CN)_6]^{4-}) = \frac{2 \cdot 10^{-3} l \cdot 0,01\ mol/kg(H_2O)}{10 \cdot 10^{-3} l} = 2 \cdot 10^{-3} mol/kg(H_2O).$$

Valorile coeficienţilor de activitate a ionilor $[Fe(CN)_6]^{3-}$ şi $[Fe(CN)_6]^{4-}$ se calculează după formula lui Debye-Huckel:

$$\lg\gamma = -\frac{0,508 \cdot z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}},$$

unde: *I* – tăria ionică a soluţiei.

Aceasta se determină după formula:

$$I = \frac{1}{2}\sum c_m(x) \cdot z_i^2,$$

unde: $c_m(x)$ – concentraţia molală a ionilor de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ şi $[Fe(CN)_6]^{4-}$ mol/kg(H_2O).

Tăria ionică a soluţiei se determină de toţi ionii prezenţi în soluţie:

$$I = \frac{1}{2}\{[c_m([Fe(CN)_6]^{3-}) \cdot (-3)^2 + 3c_m(K^+) \cdot (+1)^2] + [c_m([Fe(CN)_6]^{4-}) \cdot (-4)^2 +$$
$$+ 4c_m(K^+) \cdot (+1)^2]\} = 0,5\{[8 \cdot 10^{-3} \cdot 9 + 3 \cdot 8 \cdot 10^{-3}] + [2 \cdot 10^{-3} \cdot 16 + 4 \cdot 2 \cdot 10^{-3}]\} =$$
$$= 0,5[96 \cdot 10^{-3} + 40 \cdot 10^{-3}] = 6,8 \cdot 10^{-2}\ mol/kg(H_2O).$$

Atunci,

$$\lg\frac{\gamma([Fe(CN)_6]^{3-})}{\gamma([Fe(CN)_6]^{4-})} = \frac{0,508 \cdot (-4)^2 \cdot \sqrt{6,8 \cdot 10^{-2}}}{1 + \sqrt{6,8 \cdot 10^{-2}}} - \frac{0,508 \cdot (-3)^2 \cdot \sqrt{6,8 \cdot 10^{-2}}}{1 + \sqrt{6,8 \cdot 10^{-2}}} =$$
$$= \frac{0,508 \cdot 7 \cdot 0,2608}{1 + 0,2608} = 0,736\ mol/kg(H_2O).$$

Astfel obţinem:

$$\varphi^\circ_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}} = 0,247V - 0,0591 \cdot \lg\frac{8 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} - 0,0591 \cdot 0,736 + 0,201V = 0,369V.$$

Exemplul 13. În pila galvanică de oxidoreducere (–) Pt/Sn^{4+}, Sn^{2+}//KCl//Fe^{2+}/Pt(+) decurge reacţia $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \leftrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$. Calculaţi constanta de echilibru şi variaţia energiei Gibbs (ΔG°_{298}) a acestei reacţii la temperatura de 298 K.

Rezolvare. Din tabelul 4 găsim potenţialele standard ale electrozilor ce intră în componenţa acestei pile galvanice:

$$\varphi^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V;$$

$$\varphi^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15V.$$

Echilibrul în reacţia chimică se va stabili atunci când potenţialele ambilor electrozi redox vor fi egale între ele, adică:

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}.$$

Valorile potenţialelor redox ale acestor electrozi se determină după formula lui Nernst-Peters:

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}0591 \cdot \lg\frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})};$$

$$\varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = \varphi^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0{,}0591}{2} \cdot \lg\frac{a(Sn^{4+})}{a(Sn^{2+})}.$$

Ţinând cont de cele spuse mai sus, putem scrie:

$$\varphi^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}0591 \cdot \lg\frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})} = \varphi^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0{,}0591}{2} \cdot \lg\frac{a(Sn^{4+})}{a(Sn^{2+})}$$

sau

$$0{,}771\,V + 0{,}0591 \cdot \lg\frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})} = 0{,}15\,V + \frac{0{,}0591}{2} \cdot \lg\frac{a(Sn^{4+})}{a(Sn^{2+})}.$$

Efectuând transformările corespunzătoare, putem scrie:

$$0{,}0296 \cdot \lg\frac{a(Sn^{4+})}{a(Sn^{2+})} - 0{,}0591 \cdot \lg\frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})} = (0{,}771 - 0{,}15)V = 0{,}621\ V$$

$$\text{sau}\quad \lg\frac{a(Sn^{4+}) \cdot a(Fe^{2+})}{a(Sn^{2+}) \cdot a(Fe^{3+})} = \frac{0{,}621}{0{,}296} = 21.$$

Prin urmare, $\frac{a(Sn^{4+}) \cdot a(Fe^{2+})}{a(Sn^{2+}) \cdot a(Fe^{3+})} = 10^{21} = K_a$

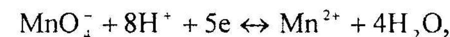
Folosind ecuaţia (117), obţinem aceeaşi valoare a lui K_a. Cunoscând valoarea constantei termodinamice de echilibru a reacţiei, calculăm energia standard Gibbs după formula (118):

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -RT \cdot \ln K_a = -8{,}314\,J/mol \cdot K \cdot 298\,K \cdot 2{,}303 \lg 10^{21} = -1{,}198 \cdot 10^{5}\,J/mol.$$

Valoarea negativă a energiei Gibbs ne indică că reacţia decurge spontan de la stânga la dreapta, iar valoarea constantei de echilibru 10^{21}

indică că reacţia $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \leftrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$ practic decurge de la stânga la dreapta până la sfârşit.

Exemplul 14. Calculaţi potenţialul de oxidoreducere la temperatura de 298 K pentru sistemul



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O,$$

dacă $c_m(MnO_4^-) = 10^{-5}$; $c_m(Mn^{2+}) = 10^{-2}$; $c_m(H^+) = 0{,}2\ mol/kg(H_2O)$.

Rezolvare. După cum reiese din formula lui Nernst-Peters (39), valoarea potenţialului de electrod redox nu depinde de aciditatea mediului, însă pentru reacţiile de electrod care decurg cu participarea ionilor de hidrogen sau hidroxid, mărimea potenţialului devine o funcţie a acidităţii mediului.

În sistemul dat, sub forma oxidată se află ionul de hidrogen şi manganul (VII) în ionul MnO_4^-, iar sub formă redusă este manganul (II) în ionul Mn^{2+}.

În procesul de oxidoreducere, în acest caz, participă 5 electroni. Astfel, valoarea potenţialului redox de echilibru trebuie calculată după formula:

$$\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \varphi^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{RT}{5F}\ln\frac{a(MnO_4^-) \cdot a^{8}(H^+)}{a(Mn^{2+})}.$$

Din *tabelul 4* găsim valoarea potenţialului standard

$$\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51\,V.$$

Activitatea ionilor, în acest caz, poate fi înlocuită cu concentraţia molală, astfel:

$$\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51\,V + \frac{0{,}0591}{5}\lg\frac{10^{-5} \cdot 0{,}2^{8}}{10^{-2}} = 1{,}51\ V + 0{,}01182 \lg 2{,}56 \cdot 10^{-9} =$$
$$= 1{,}51\,V - 0{,}1016 = 1{,}408\ V.$$

32. PROBLEME PENTRU REZOLVARE DE SINE STĂTĂTOR

1. Calculați potențialul electrodului de cadmiu, care se află în contact cu o soluție ce la temperatura de 298 K are activitatea ionilor de cadmiu 0,005 mol/kg(H_2O).

Răspuns: $\varphi_{Cd^{2+}/Cd} = -0,471\,V$.

2. Calculați potențialul electrodului de argint, care se află în contact cu soluția de $AgNO_3$ ce la temperatura de 291 K are activitatea ionilor de argint 0,03 mol/kg(H_2O).

Răspuns: $\varphi_{Ag^+/Ag} = 0,771\,V$.

3. Calculați potențialul electrodului de argint, care se află în contact cu soluția de $AgNO_3$ ce la temperatura de 298 K are activitatea ionilor de argint 0,8 mol/kg(H_2O), dacă gradul de disociere aparent al $AgNO_3$ este de 63%.

Răspuns: $\varphi_{Ag^+/Ag} = 0,7814\,V$.

4. Calculați potențialul electrodului de argint în soluția de $AgNO_3$ cu concentrația egală 1 mol/kg(H_2O) la temperatura de 298 K. De efectuat calculele, ținând cont de tăria ionică a soluției.

Răspuns: $\varphi_{Ag^+/Ag} = 0,784\,V$.

5. Calculați potențialul electrodului de cupru, care se află în contact cu soluția de sulfat de cupru cu concentrația 0,10 mol/kg(H_2O). De efectuat calculele, ținând cont de coeficientul mediu de activitate.

Răspuns: $\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = 0,283\,V$.

6. Calculați potențialul electrodului de zinc la temperatura de 298 K, care se află în contact cu soluția de $ZnSO_4$ ce are concentrația egală cu 0,1 mol/kg(H_2O) și în cazul în care soluția este diluată de 10 ori, ținând cont de valoarea medie a coeficientului de activitate a ionului.

Răspuns : $\varphi'_{Zn^{2+}/Zn} = -0,817\,V$; $\varphi''_{Zn^{2+}/Zn} = -0,834\,V$.

7. Calculați cu câți volți se va schimba potențialul electrodului de cupru la temperatura de 298 K, dacă soluția de $CuSO_4$ va fi diluată de 15 ori.

Răspuns: Potențialul electrodului de cupru se va schimba cu 0,03475 V.

8. Calculați potențialul electrodului de hidrogen la temperatura de 298 K, dacă a(H^+) în soluție este $3,8 \cdot 10^{-3}$ mol/kg(H_2O).

Răspuns: $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,143\,V$.

9. Potențialul electrodului de hidrogen la temperatura de 298 K este −0,145V. Calculați activitatea ionilor de hidrogen și pH-ul soluției. Coeficientul de activitate a ionilor de hidrogen în soluție este $\gamma(H^+) = 0,965$.

Răspuns: a(H^+) = $3,8 \cdot 10^{-3}$ mol/kg(H_2O); pH = 2,45.

10. Calculați cu cât se va schimba potențialul electrodului de hidrogen la temperatura de 298 K, dacă soluția de HCl cu concentrația 1 mol/kg(H_2O), care contactează cu electrodul, va fi neutralizată cu bază.

Răspuns: potențialul electrodului de hidrogen se va schimba cu 0,4083 V.

11. Calculați la temperatura de 298 K potențialul electrodului de hidrogen, care contactează cu apa distilată.

Răspuns: $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,414\,V$.

12. Calculați la temperatura de 298 K potențialul electrodului de zinc în soluția clorură de zinc cu concentrația 0,03 mol/kg(H_2O), acceptând gradul de disociere egal cu 80%.

Răspuns: $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0,811\,V$.

13. Potențialul electrodului de cupru la temperatura de 298 K, ce se află în contact cu soluția de $Cu(NO_3)$, care are activitatea ionilor de cupru 0,0202 mol/kg(H_2O) este egal cu 0,29 V. Calculați potențialul standard al electrodului de cupru în raport cu electrodul standard de hidrogen.

Răspuns: $\varphi^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34\,V$.

14.Potenţialul electrodului de cadmiu la temperatura de 298 K ce se află în soluţia cu concentraţia 0,1 mol/kg(H_2O) a sulfatului de cadmiu în raport cu electrodul standard de hidrogen este –0,473V. Calculaţi potenţialul standard al electrodului de cadmiu, ţinând cont de valoarea medie a coeficientului de activitate a ionului.

Răspuns: $\varphi^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}402\,V$.

15. Calculaţi la temperatura de 298 K potenţialul electrodului de zinc, care se află în contact cu soluţia de sulfat de zinc ce are concentraţia 0,1 mol/kg(H_2O) şi în cazul în care soluţia va fi diluată de 10 ori. Gradul de disociere aparent al soluţiei cu molalitatea 0,1 mol/kg(H_2O) este 40%, iar în cazul soluţiei diluate – 64%. Ţineţi cont de valorile coeficienţilor de activitate a ionilor.

Răspuns: $\varphi'_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}823\,V$; $\varphi''_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}838\,V$.

16. Calculaţi potenţialul electrodului de zinc la temperatura de 298 K, care se află în contact cu 150 ml de soluţie ce conţine 0,2 g sulfat de zinc, acceptând gradul de disociere a sării în soluţie egal cu o unitate. La calcule ţineţi cont de tăria ionică a soluţiei.

Răspuns: $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}834\,V$.

17. Calculaţi la temperatura de 298 K potenţialul electrodului de aluminiu, care se află în contact cu 120 ml soluţie ce conţine 0,1 g clorură de aluminiu, acceptând gradul de ionizare a sării egal cu 1. La calcule ţineţi cont de tăria ionică a soluţiei.

Răspuns: $\varphi_{Al^{3+}/Al} = -1{,}72\,V$.

18. Calculaţi la temperatura de 298 K potenţialul electrodului de plumb, care se află în contact cu 200 ml soluţie ce conţine 0,1 g de $Pb(NO_3)_2$, acceptând gradul de ionizare a sării în soluţie egal cu 1. La calcule ţineţi cont de tăria ionică a soluţiei.

Răspuns: $\varphi_{Pb^{2+}/Pb} = -0{,}209\,V$.

19. Calculaţi la temperatura de 298 K potenţialul electrodului de magneziu, care se află în contact cu 150 ml soluţie ce conţine 0,16 g de

$MgSO_4$.Gradul de disociere aparent al $MgSO_4$ în soluţie este egal cu 65%. La calcule ţineţi cont de tăria ionică a soluţiei.

Răspuns: $\varphi_{Mg^{2+}/Mg} = -2{,}44\,V$.

20. Potenţialul electrodului de zinc în soluţia de sulfat de zinc cu concentraţia 0,1 mol/kg(H_2O) este egal cu –0,80 V. Calculaţi gradul de ionizare aparent al $ZnSO_4$ în această soluţie. La calcule ţineţi cont de tăria ionică a soluţiei.

Răspuns: $\alpha = 0{,}56$ sau 56%.

21. Calculaţi potenţialul electrodului de cupru, care se află în contact cu o soluţie ce conţine 0,1 g sulfat de cupru în 200 ml soluţie la temperatura de 298 K. La calcule ţineţi cont de tăria ionică a soluţiei.

Răspuns: $\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}263\,V$.

22. La ce valoare a activităţii ionilor de cupru în soluţia sulfatului de cupru potenţialul electrodului de cupru va fi egal cu zero la temperatura de 298 K. Poate oare potenţialul electrodului de cupru în soluţia de $CuSO_4$ practic să aibă o valoare negativă?

Răspuns: $a(Cu^{2+}) = 3{,}236\cdot 10^{-12}$ mol/kg(H_2O).

Practic, potenţialul electrodului de cupru în soluţia de $CuSO_4$ nu poate avea valoare negativă.

23. Calculaţi activitatea ionilor de cobalt (II) în soluţia clorurii de cobalt la temperatura de 298 K, dacă potenţialul electrodului de cobalt în această soluţie este –0,3078 V.

Răspuns: $a(Co^{2+}) = 9{,}12\cdot 10^{-2}$ mol/kg(H_2O).

24. Calculaţi activitatea ionilor de zinc în soluţia sulfatului de zinc, dacă potenţialul electrodului de zinc este egal cu –0,822 V.

Răspuns: $a(Zn^{2+})= 0{,}1$ mol/kg(H_2O).

25. În 200 g de apă se conţin 2,4074 g de sulfat de magneziu. Calculaţi coeficientul mediu de activitate a ionilor de Mg^{2+} în această soluţie la temperatura de 298 K, dacă potenţialul electrodului de magne-

ziu în această soluţie este egal cu –2,434 V. Gradul de disociere a sulfatului de magneziu în această soluţie este 26,7%.

Răspuns: $\gamma(Mg^{2+}) = 0,148$.

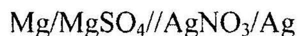
26. O pilă galvanică este alcătuită dintr-un electrod de magneziu şi unul de fier, care se află în contact cu soluţiile sărurilor lor corespunzătoare, iar activitatea ionilor de Mg^{2+} şi Fe^{2+} este 1 mol/kg(H_2O) la temperatura de 298 K. Calculaţi f.e.m. a pilei galvanice. Care metal în procesul funcţionării pilei se consumă. Scrieţi ecuaţia reacţiei ce decurge sub formă ionică.

Răspuns: E = 1,93V.

27. Ce procese chimice decurg la electrozi în timpul funcţionării pilei galvanice, constituită dintr-o placă de cupru şi una de argint ce contactează cu soluţiile de $Cu(NO_3)_2$ şi $AgNO_3$ corespunzător şi care au o molalitate egală cu o unitate. Calculaţi f.e.m. a acestei pile.

Răspuns: E = 0,462 V.

28. Calculaţi f.e.m. a pilei galvanice la temperatura de 298 K


$Mg/MgSO_4//AgNO_3/Ag$

0,001 mol/kg(H_2O) 0,005 mol/kg(H_2O)

ţinând cont de coeficienţii ionici medii de activitate ai $MgSO_4$ şi $AgNO_3$ şi acceptând gradul de disociere a electroliţilor în soluţii egal cu unu.

Răspuns: E = 3,116 V.

29. Calculaţi f.e.m. a pilei galvanice la temperatura de 298 K


$Ni/NiSO_4//CuSO_4/Cu$,

0,05 mol/kg(H_2O) 0,02 mol/kg(H_2O)

ţinând cont de coeficienţii ionici medii de activitate ai $NiSO_4$ şi $CuSO_4$ şi acceptând gradul de disociere a electroliţilor în soluţii egal cu unul.

Răspuns: E = 0,551 V.

30. Calculaţi f.e.m. a pilei galvanice la temperatura de 298 K

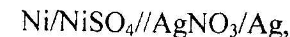

$Zn/ZnSO_4//CuSO_4/Cu$,

0,05 mol/kg(H_2O) 0,02 mol/kg(H_2O)

ţinând cont de coeficienţii ionici medii de activitate a $ZnSO_4$ şi $CuSO_4$ şi acceptând gradul de disociere a electroliţilor în soluţii egal cu unu.

Răspuns: E = 1,097 V.

31. Calculaţi f.e.m. a pilei galvanice la temperatura de 298 K

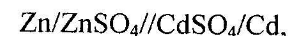

$Ni/NiSO_4//AgNO_3/Ag$,

0,1 mol/kg(H_2O) 0,05 mol/kg(H_2O)

ţinând cont de coeficienţii ionici medii de activitate a $NiSO_4$ şi $AgNO_3$ şi acceptând gradul de disociere a electroliţilor în soluţii egal cu unu.

Răspuns: E = 1,042 V.

32. Calculaţi f.e.m. a pilei galvanice la temperatura de 298 K

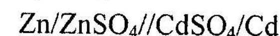

$Zn/ZnSO_4//CdSO_4/Cd$,

0,2 mol/kg(H_2O) 0,1 mol/kg(H_2O)

ţinând cont de coeficienţii medii ionici de activitate a $ZnSO_4$ şi $CdSO_4$. Gradul de disociere aparent al $CdSO_4$ în soluţie este 60%, iar al $ZnSO_4$ – 40%.

Răspuns: E = 0,360 V.

33. Calculaţi f.e.m. a pilei galvanice

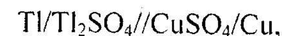

$Zn/ZnSO_4//CdSO_4/Cd$

0,1 mol/kg(H_2O) 0,2 mol/kg(H_2O)

ţinând cont de tăria ionică a soluţiilor.

Răspuns: E = 0,364 V.

34. Calculaţi f.e.m. a pilei galvanice la temperatura de 298 K

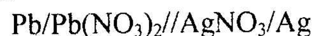

$Tl/Tl_2SO_4//CuSO_4/Cu$,

0,02 mol/kg(H_2O) 0,1 mol/kg(H_2O)

ţinând cont de coeficienţii ionici medii de activitate a Tl_2SO_4 şi $CuSO_4$. Gradul de disociere aparent al Tl_2SO_4 în soluţie este 87% , iar al $CuSO_4$ – 40%.

Răspuns: E = 0,720 V.

35. F.e.m. a pilei galvanice, la temperatura de 298 K, este 0,906 V.



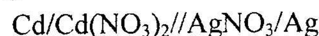
$Pb/Pb(NO_3)_2//AgNO_3/Ag$

$a(Pb^{2+})$ –?   0,1 mol/kg(H_2O)

Determinaţi activitatea ionilor de plumb în soluţia de $Pb(NO_3)_2$, ţinând cont de coeficienţii ionici medii de activitate ai $AgNO_3$ şi acceptând gradul de disociere a electroliţilor în soluţii egal cu unu.

Răspuns: $a(Pb^{2+})$ = 0,02355 mol/kg(H_2O).

36. F.e.m. a pilei galvanice



$Cd/Cd(NO_3)_2//AgNO_3/Ag$

$a(Cd^{2+})$ –?   0,1 mol/kg(H_2O)

la temperatura de 298 K, este 1,16 V. Determinaţi activitatea ionilor de cadmiu în soluţia de $Cd(NO_3)_2$, ţinând cont de coeficienţii ionici medii de activitate ai nitratului de argint şi acceptând gradul de disociere a electroliţilor în soluţii egal cu unu.

Răspuns: $a(Cd^{2+})$ = 0,01796 mol/kg(H_2O).

37. Ce procese decurg la catodul şi anodul acestei pile galvanice



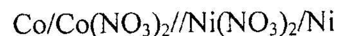
$Al/AlCl_3//AgNO_3/Ag$

0,1 mol/kg(H_2O)   0,2 mol/kg(H_2O)

Calculaţi f.e.m. a acestei pile galvanice la temperatura de 298 K, dacă acceptăm că electroliţii în soluţii disociază complect. La calcule ţineţi cont de tăria ionică a soluţiei.

Răspuns: $Al - 3e \rightarrow Al^{3+}$;
$Ag^+ + 1e \rightarrow Ag$;
E = 2,457 V.

38. Calculaţi activitatea ionilor de Ni^{2+} în soluţia de $Ni(NO_3)_2$ la temperatura de 298 K, dacă f.e.m. a pilei galvanice



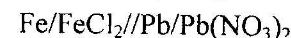
$Co/Co(NO_3)_2//Ni(NO_3)_2/Ni$

0,1 mol/kg(H_2O) $a(Ni^{2+})$ –?

este egală cu zero, ţinând cont de coeficienţii ionici medii de activitate ai $Co(NO_3)_2$ în soluţie şi acceptând gradul de disociere a electroliţilor în soluţii egal cu unu.

Răspuns: $a(Ni^{2+}) = 4,41 \cdot 10^{-3}$ mol/kg(H_2O).

39. Alcătuiţi schema funcţionării pilei galvanice



$Fe/FeCl_2//Pb/Pb(NO_3)_2$

0,005 mol/kg(H_2O)   0,005 mol/kg(H_2O)

Calculaţi f.e.m. a acestei pile şi energia Gibbs. La calcule ţineţi cont de coeficienţii ionici medii de activitate ai $FeCl_2$ şi $Pb(NO_3)_2$, acceptând gradul de disociere a electroliţilor în soluţii egal cu unu.

Răspuns: E = 0,21 V; $\Delta G_{298}^{o} = -4,13 \cdot 10^{-4}$ kJ/mol.

40. La temperatura de 298 K, porţiunea punţii potenţiometrice care corespunde pilei Weston este de 0,636 m, iar pentru pila galvanică



$Pb/Pb(NO_3)_2// AgNO_3/Ag$ este 0,572 m.

0,1 mol/kg(H_2O) $a(Ag^+)$ –?

Calculaţi activitatea ionilor de Ag^+ în soluţia de $AgNO_3$. La calcule ţineţi cont de coeficienţii ionici medii de activitate, acceptând gradul de disociere a electroliţilor egal cu unu.

Răspuns: $a(Ag^+)$ = 0,134 mol/kg(H_2O).

41. La temperatura de 298 K, porţiunea punţii potenţiometrice care corespunde pilei Weston este 0,326 m, iar pentru pila galvanică



$Ni/NiSO_4//AgNO_3/Ag$

$a(Ni^{2+})$ –? $a(Ag^+)$ = 0,0734 mol/kg(H_2O)

este 0,343 m. Calculaţi activitatea ionilor de nichel în soluţia $NiSO_4$.

Răspuns: $a(Ni^{2+}) = 2,018 \cdot 10^{-3}$ mol/kg(H_2O).

42. La temperatura de 298 K, porţiunea punţii potenţiometrice care corespunde pilei Weston este 0,712 m, iar pentru pila galvanică ce constă din electrodul de zinc şi electrodul standard de hidrogen este 0,554 m. Calculaţi potenţialul electrodului de zinc.

Răspuns: $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0,792\,V$.

43. F.e.m. a pilei galvanice care constă din electrodul de calomel cu soluţia saturată de KCl şi electrodul de zinc la temperatura de 298 K se compensează când cursorul se află la diviziunea 0,662 m. Calculaţi

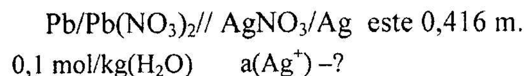
potențialul electrodului de zinc, dacă porțiunea punții ce corespunde compensării pilei Weston este 0,647 m.

Răspuns: $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}797$ V.

44. F.e.m. a pilei galvanice compuse din electrodul de calomel cu concentrația soluției de KCl de 1 mol/l și electrodul de nichel la temperatura de 298 K se compensează când cursorul se află la diviziunea 0,348 m. Calculați potențialul electrodului de nichel, dacă porțiunea punții ce corespunde compensării pilei Weston este 0,662 m.

Răspuns: $\varphi_{Ni^{2+}/Ni} = -0{,}22$ V.

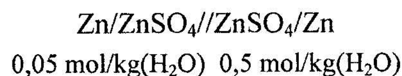
45. La temperatura de 298 K, porțiunea punții potențiometrice ce corespunde pilei Weston este 0,463 m, iar pentru pila galvanică


$Pb/Pb(NO_3)_2//AgNO_3/Ag$ este 0,416 m.
0,1 mol/kg(H_2O) $a(Ag^+)$ –?

Calculați activitatea ionilor de argint în soluție. Gradul aparent de disociere a $Pb(NO_3)_2$ este 75 %.

Răspuns: $a(Ag^+)$ = 0,1867 mol/kg(H_2O).

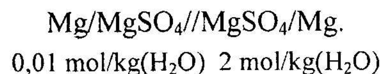
46. Calculați f.e.m. a acestei pile galvanice la temperatura de 298 K.


$Zn/ZnSO_4//ZnSO_4/Zn$
0,05 mol/kg(H_2O) 0,5 mol/kg(H_2O)

În calcule țineți cont de coeficienții ionici medii de activitate ai $ZnSO_4$ în soluție, acceptând gradul de disociere a $ZnSO_4$ egal cu unu.

Răspuns: E = 0,0146 V.

47. Pila galvanică de concentrație compusă din electrozi de magneziu, ce contactează cu soluții de $MgSO_4$ cu diferite concentrații este


$Mg/MgSO_4//MgSO_4/Mg$.
0,01 mol/kg(H_2O) 2 mol/kg(H_2O)

Gradul aparent de disociere a $MgSO_4$ în soluția cu concentrația 0,001 mol/kg(H_2O) este 87%. Determinați gradul de disociere a $MgSO_4$

în soluția cu concentrația 2 mol/kg(H_2O), dacă f.e.m. a pilei galvanice este 0,103 V.

Răspuns: α = 0,683 sau 68,3%.

48. Calculați f.e.m a pilei de concentrație compusă din electrozi de hidrogen, care se află în contact cu soluții de HNO_3 cu concentrațiile 0,01 și 0,005 mol/kg(H_2O) la temperatura de 298 K, dacă gradul de disociere a acidului azotic în soluție este egal cu unu.

Răspuns: E = 0,0178 V.

49. Calculați f.e.m. a pilei de concentrație compusă din electrozi de hidrogen, care se află în contact cu soluții de KOH cu concentrațiile 0,01 și 0,001 mol/kg(H_2O) la temperatura de 298 K, coeficienții de activitate ai ionilor de hidrogen în soluție fiind egali cu unu.

Răspuns: E = 0,059 V.

50. F.e.m. a pilei galvanice compuse din electrozi de hidrogen, care contactează cu soluția de HNO_3 cu concentrația 0,1 și 0,005 mol/kg(H_2O) la temperatura de 298 K este egală cu 0,07262 V. Calculați $\gamma_{\pm}$ a acidului azotic în soluția mai concentrată. Comparați valoarea $\gamma_{\pm}$ obținută cu cea din tabel.

Răspuns: $\gamma_{\pm}$ = 0,789.

51. F.e.m. a pilei galvanice compuse din electrozii de hidrogen și calomel cu soluția de KCl saturată la temperatura de 298 K este 0,760 V. Calculați pH-ul soluției.

Răspuns: pH = 8,74.

52. Calculați pH-ul și pOH-ul, dacă f.e.m. a pilei galvanice compuse din electrodul de calomel cu concentrația soluției de KCl 1 mol/l și electrodul de hidrogen ce contactează cu soluția examinată la temperatura de 298 K este egală cu 0,297 V.

Răspuns: pH = 0,24; pOH = 13,76.

53. La temperatura de 298 K, electrodul de calomel cu concentrația soluției de KCl 1 mol/l este unit cu electrodul de hidrogen, care se află în contact cu soluția ce are pH =1,36. Calculați f.e.m. a pilei galvanice și potențialul electrodului de hidrogen.

Răspuns: E = 0,363 V; φ_{2H^+/H_2} = 0,08 V.

54. O pilă galvanică este compusă din electrodul de calomel cu concentrația soluției de KCl 1 mol/l și electrodul de hidrogen, care contactează cu sucul gastric, pH-ul acesteia este necunoscut. Calculați pH-ul și activitatea ionilor de hidrogen ai sucului gastric, dacă f.e.m. a pilei la temperatura de 298 K este 0,373 V.

Răspuns: pH = 1,53; $a(H^+) = 2{,}95 \cdot 10^{-2}$ mol/kg(H_2O).

55. O pilă galvanică este compusă din electrodul de hidrogen, cufundat în sânge și electrodul de calomel cu concentrația soluției de KCl 1 mol/l. Calculați valoarea pH-ului și activitatea ionilor de hidrogen ai sângelui la temperatura de 298 K, dacă f.e.m. a pilei este 0,718 V.

Răspuns: pH = 7,37; $a(H^+) = 4{,}27 \cdot 10^{-8}$ mol/l.

56. Calculați activitatea ionilor de argint și produsul solubilității AgSCNla temperatura de 298 K, dacă potențialul electrodului de argint care se află în contact cu soluția saturată de rodanură de argint este 0,447 V (în raport cu electrodul standard de hidrogen).

Răspuns: $a(Ag^+) = 1{,}1 \cdot 10^{-6}$ mol/l;
PS(AgSCN) = $1{,}21 \cdot 10^{-12}$ mol^2/l^2.

57. Calculați produsul solubilițății lui $Fe(OH)_2$ la temperatura de 298 K, dacă potențialul plăcii de fier care contactează cu soluția saturată de hidroxid de fier (II) este egal cu –0,595V (în raport cu electrodul standard de hidrogen).

Răspuns: PS($Fe(OH)_2$) = $4{,}69 \cdot 10^{-16}$ $(mol/l)^3$.

58. Calculați f.e.m. și variația energiei Gibbs pentru pila galvanică la temperatura de 298 K.

$Mg/MgSO_4//ZnSO_4/Zn$

$1{,}8 \cdot 10^5$ mol/kg(H_2O) $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol/kg(H_2O)

La calcule acceptați coeficienții ionici medii ai electroliților și gradul lor de disociere egal cu o unitate.

Răspuns: E = 1,7 V; $\Delta G = -3{,}28 \cdot 10^{-5}$ J/mol.

59. Calculați pH-ul și activitatea ionilor de hidrogen în care potențialul electrodului de chinhidronă, măsurat în raport cu electrodul standard de hidrogen, la temperatura de 298 K este 0,514 V.

Răspuns: pH = 3,13; $a(H^+) = 7{,}41 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

60. F.e.m. a pilei galvanice compuse din electrodul de calomel cu soluția clorură de potasiu saturată și electrodul de chinhidronă, care se află în contact cu soluția studiată la temperatura de 298 K, este 0,360 V. Calculați pH-ul și activitatea ionilor de hidrogen în această soluție.

Răspuns: pH = 1,478; $a(H^+) = 3{,}327 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

61. La temperatura de 291 K, porțiunea punții potențiometrice ce corespunde pilei Weston este 0,712 m, iar pentru pila galvanică compusă din electrodul standard de hidrogen și electrodul de chinhidronă în soluția studiată este 0,342 m. Calculați pH-ul și activitatea ionilor de hidrogen în soluție.

Răspuns: pH = 3,4; $a(H^+) = 2{,}88 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

62. Calculați f.e.m. a pilei galvanice compuse din electrodul de calomel cu soluția de KCl saturată și electrodul de chinhidronă, care contactează cu soluția de HCl cu concentrația 0,001 mol/kg(H_2O) la temperatura de 298 K.

Răspuns: E = 0,227 V.

63. Soluția de HCl se titrează potențiometric cu soluția de NaOH, care are concentrația 1 mol/l. Pe baza datelor obținute determinați masa soluției de HCl în soluția titrată.

V(NaOH), ml	0	0,5	0,9	0,99	1,0	1,01	1,1	1,5	2,0
φ_{2H^+/H_2}, mV	398	416	457	516	693	870	929	970	988

Răspuns: m(HCl)=0,036 g.

64. Ce valoare va avea potențialul redox al sistemei Sn^{4+}/Sn^{2+} la temperatura de 298 K, dacă $a(Sn^{4+}) = 0{,}001$ mol/l, iar $a(Sn^{2+}) = 0{,}01$ mol/l?

Răspuns: $\varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = -0{,}17$ V.

65. La 8 ml soluţie de 0,01 mol/l $Fe_2(SO_4)_3$ s-au adăugat 2 ml de soluţie cu concentraţia de 0,01 mol/l $Fe_2(SO_4)_3$. F.e.m. a pilei galvanice (–)Ag/AgCl, $KCl_{saturat}$//Fe^{3+}, Fe^{2+}/Pt(+) măsurată cu ionomerul, la temperatura de 298 K, este 0,580 V. Calculaţi valoarea potenţialului redox standard al cuplului Fe^{3+}/Fe^{2+}, dacă valoarea potenţialului standard al electrodului de clorură de argint este 0,201 V.

Răspuns: $\varphi^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,767$ V.

66. Câţi electroni participă în procesul de oxidoreducere, dacă $\varphi_{ox/red}$ = 0,180 V şi $\varphi^{o}_{ox/red}$ = 0,150 V la temperatura de 298 K şi dacă în sistem concentraţia formei oxidate este de 10 ori mai mare decât cea a formei reduse?

Răspuns: În reacţia redox participă doi electroni.

67. Potenţialul standard de oxidoreducere al sistemului piruvat-lactat este egal cu 0,185 V. Calculaţi partea de masă a formei oxidate în sistem, dacă potenţialul redox în mediul cu pH=7,0 la temperatura de 298 K este 0,22 V. În procesul de oxidoreducere participă doi electroni.

Răspuns: ω(ox) = 93,86%; ω(red) = 6,14%.

68. Calculaţi potenţialul redox standard la temperatura de 298 K, dacă $\varphi_{ox/red}$ = 0,17 V şi în sistem partea de masă a formei oxidate este 40%, iar a celei reduse – 60%. În reacţia de oxidoreducere participă un electron.

Răspuns: $\varphi_{ox/red} = 0,18$ V.

69. F.e.m. a pilei galvanice compuse din electrodul standard de hidrogen şi electrodul redox Pt/Sn^{4+}, Sn^{2+} la temperatura de 298 K este egală cu 0,15 V. Calculaţi valoarea potenţialului standard de oxidoreducere.

Răspuns: $\varphi^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15$ V.

70. Calculaţi concentraţia ionilor de hidrogen în soluţie, dacă potenţialul de oxidoreducere al sistemului $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ este egal cu 1,61 V, iar concentraţia ionilor de $Cr_2O_7^{2-}$ şi Cr^{3+} corespunzător este egală cu 1 mol/l şi 10^{-6} mol/l.

Răspuns: $c(H^+)$ = 14,89 mol/l.

71. Alcătuiţi pila galvanică în care decurge următoarea reacţie $5PbO_2 + I_2 + 8H^+ + 5SO_4^{2-} \leftrightarrow 5PbSO_4 + 2IO_3^- + 4H_2O$ şi pe baza potenţialelor standard de electrod, calculaţi constanta de echilibru a acestei reacţii.

Răspuns: K = 10^{83}.

72. Calculaţi f.e.m. a sistemului de oxidoreducere $6Fe^{2+} + ClO_3^- + 6H^+ \leftrightarrow Cl^- + 3H_2O + 6Fe^{3+}$, dacă pH=3,5, iar concentraţiile ionilor de Fe^{2+}, ClO_3^-, Cl^-, Fe^{3+}, corespunzător sunt egale cu 10^{-2}, 10^{-2}, 1,0 şi 1,5 mol/l.

Răspuns: E = $E_{ox/red}$ = 0,591 V.

73. La ce raport de concentraţii ale H_3AsO_4 şi $HasO_2$, f.e.m. a sistemului $HAsO_2 + 2H_2O + I_2 \leftrightarrow H_3AsO_4 + 2H^+ + 2I^-$ de oxidoreducere va fi egală cu 0,05 V, dacă $c(I_2) = 10^{-3}$ mol/l, $c(I^-)$ = 0,1 mol/l, iar pH = 2,5.

Răspuns: $c(H_3AsO_4)$: $c(HAsO_2)$ = 76080:1

74. Calculaţi la temperatura de 298 K constanta de echilibru şi variaţia energiei Gibbs a reacţiei $MnO_2 + 4H^+ + 2Fe^{2+} \leftrightarrow Mn^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O$, folosind tabelul potenţialelor standard de electrod.

Răspuns: K = $5,89 \cdot 10^{42}$; ΔG = $-2,4 \cdot 10^5$ kJ/mol.

75. Calculaţi constanta de echilibru a reacţiei $Fe^{3+} + 1e \leftrightarrow Fe^{2+}$ la temperatura de 298 K, folosind tabelul potenţialelor standard de electrod.

Răspuns: K = $3,96 \cdot 10^{-2}$.

76. Calculaţi constanta de echilibru şi variaţia energiei Gibbs a reacţiei $2MnO_4 + 5Pb^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow 2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+$ la temperatura de 298 K, folosind tabelul potenţialelor standard.

Răspuns: K = $2,02 \cdot 10^9$; ΔG_{298}^{o} = – 53,1 kJ/mol.

33. FENOMENELE DE POLARIZARE ŞI TENSIUNEA DE DESCOMPUNERE. SUPRATENSIUNEA

În paragrafele precedente au fost studiate potenţialele de echilibru care apar la suprafaţa electrozilor în repaus, precum şi f.e.m. a pilelor galvanice reversibile. În timpul funcţionării unei pile galvanice, f.e.m. întotdeauna este mai mică decât f.e.m. ce corespunde reacţiei electrochimice reversibile. Aceasta se explică prin existenţa rezistenţei în interiorul pilei galvanice şi polarizării electrozilor. Ţinând cont de fenomenele şi legile prezentate mai sus, în cele ce urmează se vor cerceta fenomenele de electroliză în ansamblu, acordându-se o deosebită atenţie transformărilor care au loc în jurul electrozilor. O imagine clară şi amplă a acestui fenomen se poate stabili cu ajutorul exemplului electrolizei soluţiei de acid sulfuric.

Aplicând o diferenţă de potenţial mică, de exemplu, 1 V la o pereche de electrozi de platină introduşi într-o soluţie de acid sulfuric *(fig. 27)*, se observă trecerea unui curent redus, care scade în timp aproape până la zero.

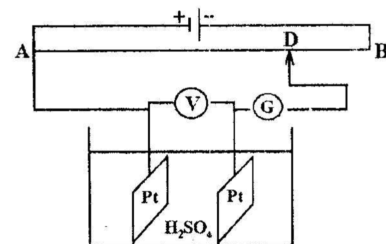


Fig. 27. **Electroliza soluţiei de acid sulfuric.**

La creşterea tensiunii aplicate, situaţia se repetă până când tensiunea depăşeşte o anumită valoare. Peste această valoare, curentul nu scade la zero (sau aproape de zero), ci creşte liniar cu tensiunea, conform *figurii 28.*

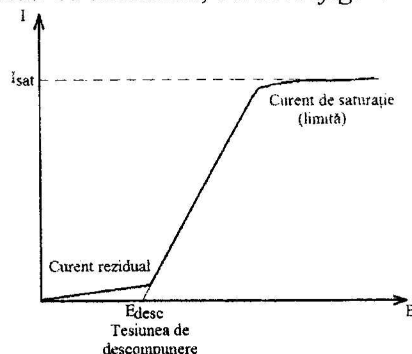


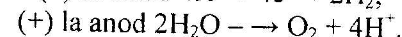
Fig. 28. **Curba curent-tensiune la electroliză.**

Peste o anumită valoare a tensiunii, curentul tinde spre o limită numită *curent de saturaţie.*

La aplicarea unei tensiuni mici, în urma electrolizei decurg următoarele procesele:



(–) la catod $4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2$;



(+) la anod $2H_2O - \rightarrow O_2 + 4H^+$.

Drept rezultat al proceselor electrochimice, la catod se elimină hidrogen, iar la anod – oxigen. Aceste gaze sunt absorbite de electrozii de platină. Sub acţiunea acestor gaze, catodul se transformă într-un electrod de hidrogen, iar anodul – într-un electrod de oxigen, în consecinţă se formează o pilă galvanică, alcătuită din electrodul de oxigen şi cel de hidrogen (–) $H_2(Pt)/H_2SO_4/(Pt)O_2$ (+).

F.e.m. a acestei pile, numită şi *forţă contraelectromotoare de polarizare* este de sens opus tensiunii exterioare de electroliză. Electrozii de platină se polarizează. F.e.m. a pilei galvanice formate se numeşte f.e.m. de polarizare, fiindcă aici polarizarea apare în urma schimbării naturii electrozilor şi de aceea se numeşte polarizare chimică. Potenţialul acestor electrozi depinde de concentraţia, respectiv şi de presiunea gazelor în jurul electrodului. Cu cât concentraţia gazelor este mai mare, cu atât potenţialul electrodului de hidrogen negativ este mai mare şi potenţialul electrodului de oxigen pozitiv este mai mare. La creşterea tensiunii exterioare, noi cantităţi de hidrogen şi oxigen se separă, presiunea gazelor creşte, deci şi forţa contraelectromotoare se măreşte. Şi în acest domeniu se observă trecerea unui curent slab, adică intensitatea nu revine complet la zero din cauza difuziei produşilor separaţi din preajma electrodului. Se permite, astfel, descărcarea unor noi cantităţi de produşi. Curentul slab se numeşte *curent rezidual.* La creşterea tensiunii în continuare, presiunea gazelor (O_2, H_2) nu poate creşte decât până la valoarea presiunii atmosferice, când se formează primele bule şi oxigenul şi hidrogenul se degajă. Din acest moment începe descompunerea masivă a substanţei şi creşterea intensităţii curentului.

Tensiunea minimă la care are loc descompunerea substanţei prin electroliză se numeşte *tensiune de descompunere* (E_{desc}).

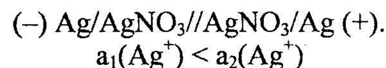
Tensiunea de descompunere este alcătuită din valorile minime la care are loc descărcarea ionilor la anod şi la catod, numite potenţiale de descărcare, respectiv *potenţial de depunere* şi *potenţial de dizolvare.* Este clar că această mărime este egală cu suma potenţialelor de descărcare ale ionilor pe electrozi.

Ea se obține prin extrapolarea porțiunii liniare a curbei de descompunere până la întretăierea cu abscisa (*vezi fig. 28*). Apariția curentului de saturație se explică prin reducerea numărului de ioni în soluție în preajma electrozilor. Intensitatea curentului va fi determinată de numărul ionilor ce pot ajunge la electrod prin difuzie sau migrare din interiorul soluției.

Prin urmare, în urma aplicării curentului electric din exterior la acest sistem, el singur se transformă în sursă de curent și potențialele electrozilor se schimbă ireversibil.

Alt tip de polarizare este polarizarea de concentrație, care poate fi observată la trecerea curentului prin soluția de $AgNO_3$ ce contactează cu o pereche de plăci de argint. F.e.m. apare în urma micșorării concentrației $AgNO_3$ la catod și măririi ei la anod pe baza următoarelor reacții: (–) la catod: $Ag^+ + e \rightarrow Ag$; (+) la anod: $Ag - e \rightarrow Ag^+$.

Ca rezultat, apare pila de concentrație:



$$(-)\ Ag/AgNO_3//AgNO_3/Ag\ (+).$$
$$a_1(Ag^+) < a_2(Ag^+)$$

F.e.m. a acestei pile este în sens opus tensiunii exterioare.

Tensiunea de descompunere este diferența celor două potențiale de electrod la care are loc descărcarea (depunerea) produșilor de electroliză. Când se vorbește despre un anumit ion, în locul tensiunii de descompunere se folosește termenul de potențial de depunere sau descărcare a ionului.

Din punct de vedere practic, fenomenele de polarizare sunt dezavantajoase atât în pile, cât și la electroliză. În primul caz, ele duc la scăderea energiei debitate de pilă, în al doilea – la un consum de energie mărit pentru electroliză.

Fenomenul înlăturării (îndepărtării) substanțelor care produc polarizarea se numește *depolarizare*. Depolarizarea micșorează f.e.m. de polarizare, micșorând astfel și energia necesară electrolizei. Din acest punct de vedere, este de dorit ca depolarizarea să fie cât mai puternică. Depolarizarea poate fi mărită în mai multe moduri.

Polarizarea de concentrație poate fi micșorată prin agitarea electrolitului sau lăsând electrolitul să curgă continuu prin celulă (ceea ce se folosește mai ales în industrie), deoarece astfel se accelerează împrospătarea soluției în jurul electrozilor și, implicit, se anihilează modificările cauzate de electroliză.

Polarizarea chimică se micșorează, de asemenea, prin agitare și prin creșterea temperaturii (depolarizarea fizică), dar în afară de aceasta poate fi micșorată cu ajutorul unor substanțe care transformă chimic produșii electrolizei și astfel îi inactivează (depolarizare chimică). Deoarece procesul catodic este o reducere, polarizarea catodică poate fi micșorată cu ajutorul unei substanțe oxidante, care iarăși oxidează produșii de reducere. Degajarea hidrogenului pe catod poate fi depolarizată, de exemplu, cu ajutorul oxigenului din aer sau cu oxid de mangan (IV). Substanțele organice oxidante acționează pe catod, de asemenea, ca depolarizanți.

Substanțele reducătoare au o acțiune depolarizantă pe anod (de exemplu, alcoolul etilic se oxidează până la acetaldehidă și la acid acetic).

Micșorând tensiunea de descompunere, depolarizanții micșorează energia necesară electrolizei. Depolarizarea are un rol important și la coroziunea metalelor.

În majoritatea cazurilor, tensiunea de descompunere depășește f.e.m. a elementului galvanic corespunzător reacției inverse, iar această depășire poartă denumirea de ***supratensiune la electroliză***. Aceasta se compune, la rândul ei, din supratensiunile de electrod de la anod și catod. Numeroși cationi necesită pentru descărcare un potențial mai negativ decât cel corespunzător electrodului reversibil. La fel și anionii solicită potențiale mai pozitive. Diferența dintre potențialul de depunere și potențialul reversibil se numește ***supratensiune*** și se notează cu η. Supratensiunea se datorează faptului că procesul de separare este un proces, care necesită o energie de activare. Energia electrică corespunzătoare supratensiunii are un caracter analog cu energia de activare a proceselor chimice.

Dacă în procesul electrolizei ambii electrozi vor funcționa în condiții termodinamice reversibile, atunci tensiunea de descompunere va fi egală cu suma potențialelor de echilibru ale electrozilor. În exemplul studiat în interiorul sistemului, în urma polarizării funcționează pila hidrogen-oxigen:



$$H_2(Pt)/H_2SO_4/(Pt)O_2.$$

În condiții termodinamice reversibile, forța electromotoare f.e.m. (E_r) a acestei pile este 1,23 V. Practic, pentru descompunerea acidului sulfuric la electrozii din platină este necesară tensiunea de descompunere $E_d = 1,7$ V.

Diferenţa dintre mărimea reală a tensiunii de descompunere E_d şi E_r se numeşte supratensiune la descompunerea electrolitului. Valoarea supratensiunii depinde de condiţiile electrolizei (de materialul şi suprafaţa electrodului, temperatură şi densitatea curentului).

Cea mai importantă este supratensiunea hidrogenului şi a oxigenului, dar separarea a numeroaselor metale este, de asemenea, însoţită de supratensiuni cu valori mai mici decât supratensiunea hidrogenului şi a oxigenului.

Valorea supratensiunii hidrogenului este determinată în primul rând de materialul catodului, dar în afară de aceasta, depinde şi de densitatea curentului. Supratensiunea η creşte odată cu mărirea densităţii curentului. După cercetările lui Tafel şi ale altor cercetători, în majoritatea cazurilor este valabilă relaţia următoare:

$$H = a + b \cdot \lg i,$$

în care a şi *b* sunt independente de densitatea curentului, *a* determină valoarea absolută a supratensiunii, fiind diferită pentru fiecare metal în parte şi depinde de calitatea suprafeţei. În schimb, valoarea constantei b este egală cu 0,11–0,12 şi determină variaţia supratensiunii cu densitatea curentului.

Supratensiunea are o importanţă practică foarte mare. De exemplu, metalele mai negative decât hidrogenul (Zn, Fe, Ni, Cd etc.) nu ar putea fi separate din soluţiile lor, dacă degajarea hidrogenului nu ar necesita o supratensiune. La electroliză, cu o densitate de curent suficient de mare, supratensiunea hidrogenului este atât de ridicată, încât potenţialul de separare al hidrogenului devine mai negativ decât potenţialul de separare al metalelor menţionate mai sus.

Supratensiunea joacă un rol important la oxidarea şi la reducerea electrolitică, la dizolvarea metalelor în acizi. Acumulatoarele de plumb nu ar putea fi încărcate la 2 V, dacă hidrogenul nu ar avea o supratensiune mare pe plumb, deoarece pe electrod s-ar degaja hidrogen la o tensiune mult mai joasă şi nu s-ar reduce sulfatul de plumb. În general, f.e.m. a pilelor galvanice în soluţie apoasă nu ar putea depăşi 1,23 V, deoarece dacă nu ar exista supratensiunea, în toate aceste pile s-ar forma gaz detonant.

34. METODA POLAROGRAFICĂ DE ANALIZĂ

Metoda polarografică se referă la metodele electrochimice de analiză. Această metodă se bazează pe polarizarea chimică şi de concentraţie a electrozilor şi a fost propusă în 1922 de savantul cehoslovac Heyrovsky, care a descris metodica de determinare calitativă şi cantitativă a diferitor substanţe capabile să se oxideze sau să se reducă la electrodul de mercur picurător. Esenţa acestei metode constă în studierea dependenţei intensităţii curentului ce trece prin celulă de tensiunea aplicată la electrozii introduşi în soluţia examinată.

Schema instalaţiei polarografice este reprezentată în *fig.29*.

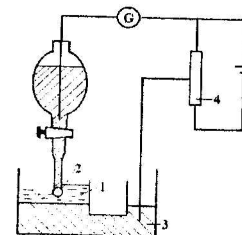


Fig. 29. **Schema polarografului.**

Soluţia analizată se află în electrolizor (1). În calitate de electrod de polarizare se foloseşte electrodul picurător de mercur sau de platină (catod) (2), iar ca electrod de referinţă – electrodul de calomel, clorură de argint sau mercur cu o suprafaţă mare (3). Prin electrolizor trece curent continuu, tensiunea căruia poate fi schimbată lin cu ajutorul reostatului (4), iar intensitatea curentului se măsoară cu galvanometrul. Viteza picurării mercurului trebuie să fie uniformă şi să constituie o picătură peste 3–5 secunde. Suprafaţa mercurului la fundul electrolizorului este de câteva mii de ori mai mare decât cea a picăturii catodului.

La trecerea curentului ce are o mărime nu prea mare, potenţialul mercurului rămâne constant, adică nu se polarizează. Analiza se efectuează în felul următor: la electrozi, de la sursa externă se aplică curent cu tensiunea E care poate fi regulată. Treptat, mărind tensiunea, se măsoară totodată şi intensitatea curentului I ce trece prin soluţie. După valorile E şi I se construieşte curba de polarizare sau curent-tensiune, numită şi *polarogramă*.

Dacă în soluţie se conţine numai un tip de ioni capabili să se reducă la o oarecare valoare a potenţialului la electrodul de polarizare, polarograma va arăta ca în *figura 30*; dacă însă vor fi câteva tipuri de ioni, care se reduc la diferite valori ale potenţialului, atunci curba va avea câteva unde polarografice *(fig. 31)*.

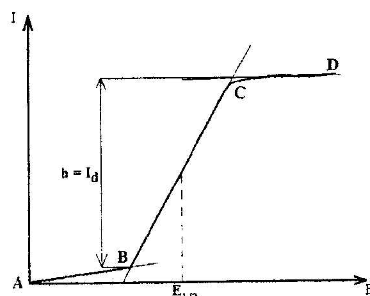


Fig. 30. **Curba de descompunere pe electrodul picurător de mercur în soluţie.**

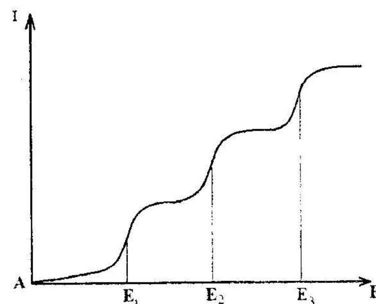


Fig. 31. **Polarograma unui amestec de ioni.**

Să studiem procesele ce decurg pe fiecare porţiune a polarogramei. La început (porţiunea AB pe fig. 30), intensitatea curentului este mică şi odată cu creşterea tensiunii, intensitatea curentului în circuit nu se schimbă. Pe această porţiune a curbei însă n-a fost atinsă valoarea tensiunii de descompunere E_d a substanţei analizate şi electroliza nu decurge, însă atunci când tensiunea aplicată depăşeşte valoarea tensiunii de descompunere, intensitatea curentului creşte foarte repede şi curba brusc se ridică sus (porţiunea BC pe *fig. 30*). Valoarea potenţialului la care se observă o îndoire a curbei corespunde începutului reducerii ionilor şi se numeşte *potenţial de eliminare* E_{elim}.Valoarea lui depinde de natura ionilor ce se reduc, de concentraţia lor şi alţi factori. La creşterea în continuare a tensiunii, intensitatea curentului pe curba polarografică creşte puţin (porţiunea CD).

Analiza polarografică calitativă constă în determinarea potenţialului semiundei (de semipalier) $E_{1/2}$ – potenţialul jumătăţii de treaptă pe curba de descompunere unde intensitatea curentului alcătuieşte jumătate din valoarea curentului limită.

Acest potenţial nu depinde de mărimea curentului şi de concentraţia ionilor reduşi, ci doar de substanţă şi de fon, deoarece este potenţialul standard al electrodului de amalgam. Fiecărui tip de ioni sau molecule îi corespunde o anumită valoare a potenţialului semiundei, adică după valoarea $E_{1/2}$ se poate determina tipul ionilor reduşi.

Analiza polarografică cantitativă constă în măsurarea înălţimii palierelor care corespunde curentului maxim de reducere I_d. Acestea sunt proporţionale cu concentraţiile ionilor şi după o etalonare prealabilă servesc la determinarea concentraţiilor.

Analiza polarografică se efectuează în prezenţa unui electrolit indiferent, aşa-numitul *fon polarografic*. Acest electrolit se introduce pentru a mări conductibilitatea electrică a soluţiilor şi pentru a înlătura ionii ce se reduc.

Pentru înlăturarea oxigenului dizolvat care se reduce la catod şi încurcă analizei, prin soluţia studiată se trece azot gazos.

Să studiem electroliza soluţei sării de zinc. La catod (pe picătura de mercur), atunci când este atins potenţialul de reducere, ionii de zinc pierd sarcina şi formează amalgam cu picătura de mercur $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn(Hg)$. După ce mercurul picurat se contopeşte cu anodul (mercurul de la fundul celulei), zincul se oxidează $Zn(Hg) - 2e \rightarrow Zn^{2+}$ şi trece iarăşi în soluţie. În aşa mod, concentraţia ionilor de zinc în soluţie se păstrează stabilă, iar suprafaţa picăturii de mercur la catod periodic se înnoieşte.

Metoda polarografică este deosebit de sensibilă şi permite analiza unor cantităţi foarte mici (până la 10^{-6} mol/l), cu o precizie moderată (până la 5% eroare). Polarografia permite determinarea multor substanţe, de exemplu: vitamine, hormoni, aminoacizi, substanţe medicamentoase în preparate şi a concentraţiilor. Metoda permite studierea caracteristicilor diferitor sisteme de oxidoreducere, cinetica reacţiilor rapide şi lente, de asemenea, studierea dependenţei capacităţii de a reacţiona a substanţelor biologic active în funcţie de structura lor chimică.

35. COROZIUNEA METALELOR

Majoritatea metalelor folosite prezintă o afinitate mare faţă de oxigen şi, prin urmare, în natură ele se oxidează. Oxidarea şi distrugerea lentă a obiectelor metalice sub acţiunea mediului exterior se numeşte *coroziune*.

Din punct de vedere practic, coroziunea este un proces foarte important, care produce pagube enorme economiei naţionale. Cantitatea de fier care se distruge anual poate fi evaluată aproximativ la o treime a producţiei anuale de fier.

În funcție de mecanismul proceselor ce decurg la coroziune se deosebesc următoarele tipuri de procese corozive: *coroziunea chimică* și *coroziunea electrochimică*.

În cazul coroziunii chimice, distrugerea metalului are loc sub influența gazelor uscate (de exemplu, H_2, HCl, H_2S, SO_2) sau a neelectroliților lichizi.

Deoarece oxidarea tuturor metalelor uzuale mai importante este un proces spontan, rezistența la coroziune a metalelor este determinată de proprietățile fizice ale produșilor de oxidare care se formează pe suprafața lor și într-o măsură mai mică, de natura lor chimică, făcând abstracție de metalele nobile. Zincul, de exemplu, cu toate că este mult mai puțin nobil decât fierul, totuși rezistă mult mai bine la acțiunea atmosferică, deoarece oxidul care se formează pe suprafața zincului formează o peliculă continuă ce izolează straturile interioare de metal de oxigenul din aer. Pelicule asemănătoare care izolează straturile interioare de metal de oxigenul din aer se formează pe suprafețele metalelor Be, Cr, Ta, Ni, Cu, Al etc. În schimb, produsul de oxidare (oxid-hidroxid) care se formează pe suprafața fierului este poros și astfel nu protejează metalul împotriva oxidării ulterioare nici după formarea sa.

Coroziune electrochimică reprezintă distrugerea spontană a metalelor în mediul unui electrolit în urma funcționării multor cupluri micro- sau macrogalvanice.

Deoarece în condiții obișnuite pe suprafața metalelor se formează o peliculă subțire de umezeală adsorbită chiar dacă suprafața nu este în contact cu o cantitate mai mare de lichid, regiunile cu potențiale diferite ale suprafeței pot fi considerate drept poli ai unor pile galvanice. Potențialele în regiunile care constituie polii pilelor locale apar din cauza:

a) neomogenității fizice și chimice a metalului; coroziunea poate fi cauzată de prezența în metal a microincluziunilor de alte metale, a combinațiilor chimice; neomogenității aliajelor și a peliculelor de oxid de pe suprafața metalului;

b) neomogenității electrolitului ce contactează cu metalul; ea poate fi cauzată de concentrația variată a ionilor de metal, a ionilor de hidrogen sau de concentrația diferită a sărurilor;

c) aerației diferite a metalului (în unele părți ale electrolitului, conținutul oxigenului dizolvat poate fi diferit).

Fenomenele în pilele locale care produc coroziunea constau din două procese ce decurg simultan – procesul anodic și catodic. La anod,

metalul trece în soluție, iar pe catod, se degajă hidrogen. Hidrogenul ce se degajă în jurul regiunilor cu caracter catodic produce o polarizare, care micșorează tensiunea la bornele pilei locale și astfel micșorează curentul produs de pilă, adică împedică coroziunea.

În schimb, viteza de coroziune crește datorită depolarizării catodului.

Depolarizarea poate fi provocată și de îndepărtarea hidrogenului prin difuziune, dar în majoritatea cazurilor, oxigenul din aer oxidează hidrogenul din apă, depolarizând astfel regiunile cu caracter catodic și accelerând dizolvarea în regiunile cu caracter anodic.

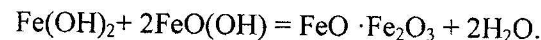
De exemplu, procesele coroziunii electrochimice în locul de contact dintre fier și cupru, sub acțiunea apei din mediul înconjurător în care este dizolvat oxigenul, pot fi reprezentate astfel:

- fierul, servind ca anod, se oxidează până la cationii de fier (II), care trec în apă $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$;
- pe suprafața cuprului (catodului), unii dintre componenții electrolitului se reduc.

Pot fi posibile două cazuri:

- în mediul puternic acid se reduce hidrogenul $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$;
- în mediul slab acid neutru sau bazic se reduce oxigenul $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$.

Dacă mediul este acid, atunci ionii de fier vor rămâne în soluția electrolitului, adică fierul se va dizolva. Dacă mediul este neutru, ionii de fier sunt legați de ionii de hidroxid care s-au format și formează un precipitat de hidroxid de fier (II) $Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$. În prezența oxigenului din aer, o parte de hidroxid de fier (II) se oxidează $Fe(OH)_2 + O_2 = 4FeO(OH) + 2H_2O$. Hidroxidul parțial deshidratat FeO(OH) cu $Fe(OH)_2$, la evaporarea picăturii de apă, formează rugină – un praf afânat brun-roșcat:



$$Fe(OH)_2 + 2FeO(OH) = FeO \cdot Fe_2O_3 + 2H_2O.$$

Dacă diferite regiuni ale unui metal pur (obiect metalic) sunt în contact în mod diferit cu oxigenul (sunt aerate în mod diferit), atunci regiunile în contact cu cantități mai mari de oxigen (mai bine aerate) devin catozi față de regiunile în contact cu cantități mai mici de oxigen și suprafața pe o întindere mare a metalului se corodează, adică provoacă așa-numiții *curenți diferențiali de aerație*. În cazul unui metal introdus parțial într-un lichid, se corodează puternic partea în contact cu

lichidul, dar nu partea rămasă în contact direct cu aerul. La proiectarea instalaţiilor din industria chimică trebuie să se ţină seama de coroziunea produsă de aeraţia diferenţială.

Coroziunea depinde în mare măsură de mediul în care este în contact metalul. Cu cât mediul este mai acid, cu atât potenţialul la care se degajă hidrogenul are o valoare negativă mai mare şi cu cât conductivitatea metalului este mai mare, cu atât intensitatea curentului în pilele locale este mai mare şi coroziunea este mai puternică, toate celelalte condiţii fiind identice. Orice rugozitate măreşte pericolul coroziunii, regiunile de contact ale diferitor metale sunt deosebit de periculoase. În schimb, coroziunea se micşorează dacă mediul conţine componente care provoacă pasivizarea (de exemplu, cromaţii, anumiţi coloizi etc.).

Pentru a împiedica apariţia coroziunii trebuie să se dea cea mai mare atenţie izolării metalului de mediul care provoacă coroziunea şi stopării funcţionării pilelor locale. Protecţia obişnuită împotriva coroziunii constă în acoperirea obiectului metalic cu o substanţă corespunzătoare. Metalul se protejează adesea prin acoperire cu vopsea, deoarece stratul de vopsea izolează metalul de mediul coroziv. Un metal poate fi protejat cu ajutorul unui strat dintr-un alt metal mai rezistent faţă de coroziune decât metalul de bază. Numeroase piese de oţel se acoperă galvanic cu nichel sau crom. Nichelul şi cromul sunt metale care formează la suprafaţa lor pelicule aderente de oxizi, prin care asigură o protecţie bună. Pentru izolarea suprafeţei metalului de mediul coroziv se folosesc pe scară largă emailarea, acoperirea cu cauciuc etc.

O metodă frecvent folosită la protecţia anticorozivă este oxidarea superficială a metalelor, de exemplu, oxidarea chimică a oţelului (brunarea oţelului), oxidarea aluminiului cu curent electric la anod, ce se efectuează în soluţia de acid sulfuric la care se mai adaugă acid cromic sau oxalic (eloxarea aluminiului). Pentru a se obţine o protecţie anticorozivă, stratul de oxid trebuie să fie bineînţeles continuu. Astfel, concomitent cu protecţia anticorozivă se pot realiza şi efecte de culoare.

După cum rezultă din cele arătate mai sus, coroziunea este, în general, un fenomen electrochimic, ce se produce în acele regiuni ale suprafeţei obiectelor metalice, care se comportă faţă de mediul lor ca anozi. Coroziunea poate fi înlăturată dacă se asigură în mod artificial o comportare de catod a întregii suprafeţe a obiectului metalic faţă de curenţii care trec prin el (protecţia catodică). Protecţia catodică se poate realiza în modul cel mai simplu, legând obiectul de protejat cu ajutorul

unui conductor de un metal cu suprafaţa mare, care în condiţiile date se dizolvă mai uşor. De exemplu, fierul se protejează împotriva coroziunii în numeroase soluţii ($MgSO_4$, Na_2SO_4, $NaCl$, $Ca(HCO_3)_2$ etc.) şi în sol, unindu-l printr-un conductor cu o bucată de zinc. Fierul şi zincul formează o pilă galvanică în care zincul este polul negativ (anod) care se dizolvă. Astfel, toată suprafaţa fierului devine catod şi nu se dizolvă, deoarece anodul protector poate fi înlocuit mai uşor decât obiectul de protejat (de exemplu, o ţeavă de oţel, învelişul cablurilor).

Protecţia catodică poate fi mai eficace dacă se foloseşte o sursă de curent exterioară. În acest caz, de obicei se utilizează ca anod grafitul (care nu se dizolvă) sau un metal introdus, de asemenea, în pământ şi obiectul de protejat se leagă la polul negativ al sursei de curent *(fig. 32)*. Procesele anodice vor avea loc pe această piesă, conducta fiind protejată.

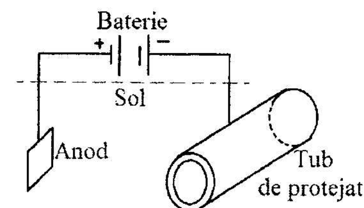
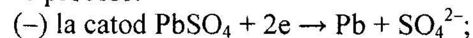


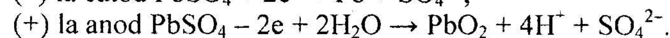
Fig. 32. **Protecţia catodică împotriva coroziunii cu sursă exterioară de curent.**

36. ACUMULATOARELE

În principiu, orice pilă galvanică reversibilă poate fi folosită ca acumulator, deoarece la aceste pile, sub acţiunea unui curent de sens contrar celui produs, substanţele rezultate din reacţie se retransformă în substanţe iniţiale. Experienţa arată însă că pot fi considerate acumulatoare numai pilele galvanice reversibile, în care substanţele iniţiale şi produşii finali ai proceselor de electrod sunt insolubili şi care conţin numai un singur electrolit. În practică se folosesc mai des acumulatorul de plumb (acid) şi acumulatorul alcalin.

Acumulatorul de plumb este alcătuit din plăci de plumb acoperite cu sulfat de plumb (II) şi introduse în soluţia de acid sulfuric cu partea de masă 30%. La încărcarea acumulatorului pe electrozi se petrec următoarele procese:

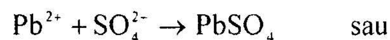

(−) la catod $PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$;


(+) la anod $PbSO_4 - 2e + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-}$.

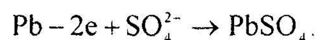
La descărcarea acumulatorului de plumb pe electrozi se petrec următoarele procese:



(−) la anod $Pb - 2e \rightarrow Pb^{2+}$



$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$ sau

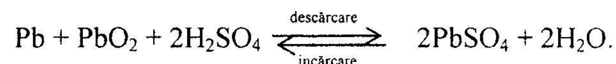


$Pb - 2e + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$.



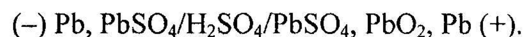
(+) la catod $PbO_2 + 2e + 4H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$.

Sumând procesele care se petrec pe electrozii acumulatorului de plumb la încărcare şi la descărcare, obţinem:



$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Schema electrochimică a acumulatorului de plumb în starea încărcată poate fi reprezentată în felul următor:



(−) Pb, $PbSO_4/H_2SO_4/PbSO_4$, PbO_2, Pb (+).

Procesul sumar ne indică că în urma lucrului, acidul sulfuric în acumulator se cheltuie, prin urmare concentraţia lui scade. Forţa electromotoare a acumulatorului de plumb poate fi calculată folosind ecuaţia (127):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a(Pb)\cdot a(PbO_2)\cdot a^2(H_2SO_4)}{a^2(PbSO_4)\cdot a^2(H_2O)} \qquad (127).$$

Dacă activităţile substanţelor solide (Pb, PbO_2 şi $PbSO_4$) sunt egale cu o unitate, ecuaţia (127) este:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a(H_2SO_4)}{a(H_2O)} \qquad (128).$$

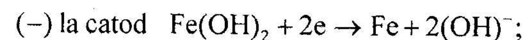
F.e.m. depinde numai de activitatea (concentraţia) relativă a acidului sulfuric şi a apei, cu cât acidul sulfuric este mai concentrat, cu atât E este mai mare.

Deoarece electrodul negativ $Pb/PbSO_4$, H_2SO_4 este un electrod de tipul doi, iar electrodul pozitiv $Pb/PbSO_4$, H_2SO_4 este un electrod redox, f.e.m. standard a acumulatorului poate fi calculată din potenţialele standard raportate la soluţii, în care activitatea SO_4^{2-} este egală cu o unitate. Conform tabelelor din îndrumar, $E^\circ = 0{,}350 \text{ V} + 1{,}69 \text{ V} = 2{,}04 \text{ V}$.

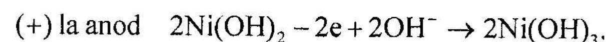
Această valoare este în perfectă concordanţă cu experienţa. F.e.m. a acumulatorului de plumb este 2,0–2,3 V, în funcţie de concentraţia acidului.

La încărcarea şi descărcarea acumulatorului, polaritatea electrozilor rămâne neschimbată. La încărcare, degajarea oxidului de plumb nu se petrece până la reducerea completă a ionilor de Pb^{2+} din cauza supratensiunii oxidului de plumb. La electroliza de mai departe, pe electrozi se observă degajarea intensă a hidrogenului şi oxigenului. Ca rezultat al acesteia, tensiunea la borne creşte până la 2,6 V, ceea ce indică sfârşitul încărcării acumulatorului şi începerea electrolizei apei. Randamentul energetic al acumulatorului de plumb nu depăşeşte 80%. La descărcarea acumulatorului, concentraţia acidului sulfuric scade, iar a apei creşte, de aceea f.e.m. a acumulatorului scade. La micşorarea tensiunii până la 1,85 V, acumulatorul nu mai poate fi exploatat, fiindcă pe plăci se depune $PbSO_4$ cristalizat, care posedă rezistenţă considerabilă curentului. Acest proces cunoscut sub denumirea de *sulfatare,* care are loc la depozitarea mai îndelungată în stare descărcată, micşorează considerabil randamentul energetic al acumulatorului.

În acumulatorul alcalin (sau fier-nichel al lui Edison), ca electrozi servesc fierul şi hidroxidul de nichel, introduşi în soluţie de hidroxid de potasiu cu partea de masă 21%. La încărcarea acumulatorului pe electrozi se petrec următoarele procese:

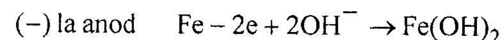


(−) la catod $Fe(OH)_2 + 2e \rightarrow Fe + 2(OH)^-$;

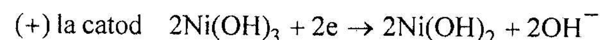


(+) la anod $2Ni(OH)_2 - 2e + 2OH^- \rightarrow 2Ni(OH)_3$.

La descărcarea acumulatorului alcalin pe electrozi se petrec următoarele procese:

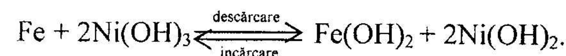


(−) la anod $Fe - 2e + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$



(+) la catod $2Ni(OH)_3 + 2e \rightarrow 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$

Sumând procesele care se petrec pe electrozii acumulatorului alcalin, la încărcare şi la descărcare obţinem:



$$Fe + 2Ni(OH)_3 \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2.$$

Schema electrochimică a acumulatorului alcalin (în stare încărcată) poate fi reprezentată astfel:



$$(-)\ Fe/Fe(OH)_2,\ KOH,\ Ni(OH)_2,\ Ni(OH)_3/\ Ni\ (+)$$

Acumulatorul alcalin, având f.e.m. de ~1,3 V, nu funcţionează perfect reversibil, deoarece nu au loc procese secundare. Din această cauză randamentul energetic al acumulatorului fier-nichel este mai mic decât al acumulatorului de plumb şi alcătuieşte 50%. Avantajul acumulatorului fier-nichel faţă de acumulatorul de plumb constă în faptul că este mult mai durabil, rezistă foarte bine la sarcini şi la aceeaşi capacitate are o greutate şi un volum mai mic.

Bibliografie

1. Евстратова К. И. *Физическая и коллоидная химия.* М., изд. «Высшая школа», 1990.
2. Евстратова К. И. *Физическая и коллоидная химия.* М., издательская группа «Газотар-Медиа», 2010 (2 exemplare).
3. Junghietu G., Sârbu V. Chimie fizică. Chişinău, 1996.
4. Дулицкая Р. А., Фельдман Р. И. *Практикум по физической и коллоидной химии.* М., изд. «Высшая школа», 1978.
5. Сырбу В. А. *Методическое пособие к решению задач (МПРЗ) по физической химии.* Ч. 1, 2, 3, 4. Кишинев, 1985.
6. Сырбу В. А. *Методические разработки по физической химии (электрохимия и электрохимические методы исследования).* Кишинев, 1989.
7. Sârbu V. *Material didactic la chimie fizică. Electrochimia.* Chişinău, 1992.
8. Сырбу В. А. *Сборник методических указаний по физической химии.* Кишинев, 1989.
9. Sârbu V. *Caiet de lucrări practice de chimie fizică.* Chişinău, 1992.
10. Sârbu V., Jora E. *Culegere de lucrări practice şi de laborator la chimie fizică.* Chişinău, 2012.

CUPRINS